

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

LAIS DOS SANTOS RODRIGUES

**INCORPORAÇÃO DE PRATA EM VIDROS GERMANATOS E
TELURITOS CONTENDO ÓXIDO DE TÂNTALO**

Poços de Caldas/MG

2019

LAIS DOS SANTOS RODRIGUES

INCORPORAÇÃO DE PRATA EM VIDROS GERMANATOS E
TELURITOS CONTENDO ÓXIDO DE TÂNTALO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração “Vidros, Vitrocerâmicas e Nanomateriais Cerâmicos”, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Orientador: Prof^o. Dr. Gael Yves Poirier

Coorientadora: Prof^a. Dra. Tânia Regina Giraldi

Poços de Caldas/MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

R696i Rodrigues, Lais dos Santos.
Incorporação de prata em vidros germanatos e teluritos contendo
óxido de tântalo / Lais dos Santos Rodrigues. -- Poços de Caldas/MG,
2019.
62 f. --

Orientador(a): Gaël Yves Poirier.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2019.
Bibliografia.

1. Vidro. 2. Germânio. 3. Prata. 4. Tântalo. 5. Nanopartículas. I.
Poirier, Gaël Yves. II. Título.

CDD – 620.11

LAIS DOS SANTOS RODRIGUES

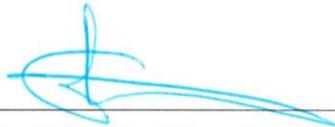
INCORPORAÇÃO DE PRATA EM VIDROS GERMANATOS E
TELURITOS CONTENDO ÓXIDO DE TÂNTALO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração “Vidros, Vitrocerâmicas e Nanomateriais Cerâmicos”, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Orientador: Prof^o. Dr. Gael Yves Poirier

Coorientadora: Prof^a. Dra. Tânia Regina Giraldi

Aprovada em: 27 de agosto de 2019.



Prof^o. Dr. Gael Yves Poirier (Orientador)

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG



Prof^a. Dra. Fábila de Castro Cassanjes

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG



Prof^a. Dra. Camila Pereira

Instituição: Instituto Federal de São Paulo – IFSP

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus, pois sem Seu infinito amor e misericórdia, nenhuma conquista seria alcançada.

Aos meus Pais e familiares, que estiveram comigo em todos os momentos, desde o início da minha existência, me educando e ensinando a lutar pelos meus sonhos, me protegendo e incentivando. Foi por eles que cheguei até aqui.

Ao meu orientador, Profº Gael, por todo o auxílio, paciência e ensinamentos transmitidos desde a graduação até este momento.

Às professoras Camila e Fábria, por estarem presentes na minha avaliação, pelo apoio, incentivo e atenção neste momento tão importante em minha vida.

Ao meu colega Renato, do grupo de vidros, por se disponibilizar a realizar as medidas de UV-Vis, fundamentais para a execução deste trabalho, além da atenção, carinho e apoio.

Aos meus queridos amigos, Luis e Cristiano, também do grupo de vidros, pelo auxílio durante toda esta jornada, pelo apoio e amizade que foram fundamentais e fizeram toda a diferença.

Ao Professor Lucas Rocha, da Universidade de Franca, pelo apoio na realização das medidas de DRX, fundamentais para a conclusão deste trabalho.

A todos os professores do PPGCEM, por todos os conhecimentos transmitidos e pela dedicação em fazer deste Programa a realização de um sonho para tantos pesquisadores.

À Universidade Federal de Alfenas, pelo espaço e estrutura cedidos, tornando possível a execução do trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“A dúvida é o princípio da sabedoria”

Aristóteles.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a preparação de vidros germanatos e teluritos contendo óxido de tântalo e a incorporação de prata nas matrizes, visando a caracterização da influência da prata nas propriedades ópticas e nos mecanismos de cristalização dos materiais. Foram preparados vidros nos sistemas $(70-x)\text{GeO}_2 - 10\text{K}_2\text{O} - 20\text{Ta}_2\text{O}_5 - x\text{AgNO}_3$ e $(80-x)\text{TeO}_2 - 20(0,5\text{Ta}_2\text{O}_5) - x\text{AgNO}_3$, com x representando a proporção de nitrato de prata utilizado (%mol). As peças obtidas se mostraram homogêneas e com coloração amarelada para os dois sistemas. A utilização da técnica de calorimetria exploratória por DSC permitiu a determinação das temperaturas características das amostras (Temperatura de transição vítrea, Temperatura de início de cristalização e Temperatura de cristalização) e mostrou que a incorporação de prata na matriz vítrea favorece a precipitação de fases cristalinas em menores temperaturas. Tratamentos térmicos em temperaturas pré-estabelecida foram realizados a fim de avaliar a possibilidade de precipitação de prata nas matrizes vítreas, bem como a cristalização de fases óxidas. Os resultados obtidos não permitem afirmar que tenha ocorrido a precipitação de prata em nenhum dos sistemas vítreos, entretanto, foram obtidos resultados promissores para a amostra de Ge-05Ag, permitindo dizer que a composição utilizada possui alto potencial para a precipitação de NPs. Com relação aos vidros teluritos, o escurecimento homogêneo após o tratamento térmico das amostras pode estar relacionado à presença de nanopartículas de Ag precipitadas na matriz, ainda que com tamanhos maiores do que os esperados. As análises de DRX mostraram que não houve influência da prata no processo de cristalização do material

Palavras-chave: Vidros Germanatos. Vidros Teluritos. Prata. Precipitação. Nanopartículas.

ABSTRACT

The purpose of this study was the preparation of germanate and tellurite glass containing tantalum oxide and the incorporation of silver on its matrixes, aiming at the characterization of the silver's influence on the optical properties and on the crystallization mechanisms of the materials as well. The systems used for the glass's preparation were $(70-x)\text{GeO}_2 - 10\text{K}_2\text{O} - 20\text{Ta}_2\text{O}_5 - x\text{AgNO}_3$ e $(80-x)\text{TeO}_2 - 20(0,5\text{Ta}_2\text{O}_5) - x\text{AgNO}_3$, where x represents the silver nitrate proportion that was used (%mol). The pieces obtained appeared homogenous and yellowish for both systems. The use of the exploratory calorimetry through DSC technique allowed the characteristic temperature's determination (Glass transition temperature, crystallization onset temperature and crystallization temperature) and showed that the incorporation of silver in the matrix favors the formation of the crystalline phase at lower temperatures. Thermal treatments at predefined temperatures were performed to evaluate the possibility of silver precipitation in the matrix, as well the crystallization of oxide phases. The results obtained do not allow to affirm that silver precipitation has occurred in any of the vitreous systems. However, promising results were obtained for the Ge-05Ag sample, allowing to say that the composition used has high potential for precipitation of NPs. Regarding glass tellurites, the homogeneous darkening after the samples thermal treatment may be related to the presence of precipitated Ag nanoparticles in the matrix, even with larger than expected sizes. The DRX analysis showed that there was no influence of silver on the material crystallization process.

Keywords: Germanate glass. Tellurite Glass. Silver. Precipitation. Nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagens de diferentes fases da sílica em 2D, variando de predominantemente cristalino a amorfo.	15
Figura 2 - Gráfico esquemático de entalpia versus temperatura para uma substância formadora de um vidro.	16
Figura 3 - Ilustração representando os destinos finais de alguns materiais considerando-se uma escala de tempo tendendo ao infinito.	18
Figura 4 - Região de formação vítrea no sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$	21
Figura 5 - Oscilação da nuvem eletrônica das nanopartículas frente a uma radiação	24
Figura 6 - Espectros de absorção de NPs de ouro, possuindo diferentes tamanhos	24
Figura 7 - Espectros de UV-Vis, coletados em tempo real, durante o tratamento térmico acima da T_g por 10 minutos, para uma amostra do sistema $\text{PbGeO}_3-\text{SbPO}_4-\text{AgCl}$, evidenciando o surgimento da banda de plasmon em 485 nm, devido à presença das nanopartículas de Ag^0	26
Figura 8 - Fluxograma do processo de conformação das amostras do sistema vítreo $\text{GeO}_2-\text{K}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{AgNO}_3$	29
Figura 9 - Fluxograma do processo de conformação das amostras do sistema vítreo $\text{TeO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{AgNO}_3$	29
Figura 10 - Curva característica de uma análise de DSC contendo informações de T_g , T_x , T_c , T_f e T_1	31
Figura 11 - Diagrama ilustrativo das etapas de tratamento térmico para precipitação das nanopartículas	32
Figura 12 - Ilustrações de difratogramas obtidos para um sólido cristalino e um sólido amorfo	34
Figura 13 - Vidros germanatos obtidos	36
Figura 14 - Resultados obtidos após medidas de DSC nas amostras Ge-Pura e Ge-0,5Ag	37
Figura 15 - Amostras dos vidros germanato contendo prata antes e após tratamentos térmicos:	39
Figura 16 - Amostras dos vidros germanato contendo prata antes e após tratamentos térmicos	39

Figura 17 - Amostras dos vidros germanato sem prata antes e após tratamentos térmicos	40
Figura 18 - Espectros UV-Vis obtidos para as amostras de vidros germanatos com 0,5% de prata antes e após os tratamentos térmicos realizados.....	41
Figura 19 - Espectros de absorção no UV-Vis obtidos para amostra Ge-Pura antes e depois dos tratamentos térmicos	43
Figura 20 – Difratoograma obtido após análise de DRX da amostra Ge-0,5Ag tratada termicamente a 747°C por 60min	44
Figura 21 - Vidros Teluritos Obtidos	46
Figura 22- Medidas de DSC para os sistemas vítreos de Teluritos (Te-Pura, Te-0,5Ag, Te1,0Ag, Te-3,0Ag e Te-5,0Ag)	47
Figura 23 – Amostra Te-Pura tratada termicamente a 402°C por 360 min.	50
Figura 24 – Amostras de vidros teluritos contendo 0,5% de Ag após tratamentos térmicos ...	50
Figura 25 - Amostra Te-1,0Ag tratada termicamente a 399°C por 360 min.	50
Figura 26 - Amostras de vidros teluritos contendo 3,0% de Ag após tratamentos térmicos....	51
Figura 27 - Amostra Te-5,0Ag tratada termicamente a 388°C por 360 min.	51
Figura 28 - Amostra Te-5,0Ag tratada termicamente a 408°C por 360 min.	52
Figura 29 - Espectros de absorção no UV-Vis obtidos para amostras Te-0,5Ag, Te-1,0Ag, e Te-3,0Ag após realização dos tratamentos térmicos	53
Figura 30 - Espectros de absorção UV-Vis obtidos para a amostra de telurito sem prata antes e após tratamento térmico.....	54
Figura 31 – Difratoogramas obtidos após análises de DRX realizadas nas amostras Te-Pura e Te-3,0Ag tratadas termicamente a 640°C por 60min e para a amostra Te-3,0Ag tratada termicamente a 394°C por 360min.	55
Figura 32 - Difratoograma comparativo para atribuição das fases formadas nas amostras Te-Pura e Te-3,0Ag após tratamento térmico a 640°C por 60min	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composições utilizadas para a obtenção dos vidros germatatos.....	35
Tabela 2- Temperaturas características observadas nos termogramas obtidos para as amostras Ge-Puro e Ge-0,5Ag.	37
Tabela 3 - Composições utilizadas para obtenção das amostras de vidros Teluritos	46
Tabela 4 - Temperaturas características observadas nos termogramas obtidos para as amostras Te-Pura, Te-0,5Ag, Te-1,0Ag, Te-3,0Ag e Te-5,0Ag.	48
Tabela 5 - Parâmetros de tratamento térmico para as amostras Te-Pura, Te0,5Ag, Te-1,0Ag, Te-3,0Ag e Te-5,0Ag.....	49

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	12
2.1	Objetivo Geral	12
2.2	Objetivos Específicos	12
3	JUSTIFICATIVA	13
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
4.1	VIDROS	14
4.2	VIDROS GERMANATOS	19
4.3	VIDROS TELURITOS	20
4.4	ÓXIDO DE TÂNTALO	22
4.5	NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	23
4.5.1	Nanopartículas Metálicas em Vidros	25
5	METODOLOGIA	28
5.1	PREPARO DAS AMOSTRAS	28
5.2	ANÁLISE TÉRMICA	30
5.3	TRATAMENTO TÉRMICO	31
5.4	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS	33
5.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	34
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
6.1	SISTEMA VÍTREO GeO₂-K₂O-Ta₂O₅-AgNO₃	35
6.1.1	Amostras Obtidas	35
6.1.2	Análise Térmica	36
6.1.3	Tratamento Térmico	38
6.1.4	Espectroscopia de Absorção UV-Vis	41
6.1.5	Difração de Raios-X	44
6.2	SISTEMA VÍTREO TeO₂-Ta₂O₅-AgNO₃	45
6.2.1	Amostras Obtidas	45
6.2.2	Análise Térmica	47
6.2.3	Tratamento Térmico	49
6.2.4	Espectroscopia de Absorção UV-Vis	52
6.2.5	Difração de Raios-X	54
7	CONCLUSÃO	57
8	PERSPECTIVAS	59
	REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

Os vidros são materiais de interesse comum há milênios. Seu uso esteve relacionado às artes, à construção civil, à culinária, e tem acompanhado o desenvolvimento das civilizações até os dias atuais (ALVES *et al*, 2001). Nas últimas décadas, passaram a ter um vasto campo de possibilidades de uso na área tecnológica, como em sensores, chips, telas, entre outros dispositivos eletrônicos. Além de suas propriedades já conhecidas, suas características ópticas e elétricas ganharam notoriedade e são cada vez mais exploradas, havendo um grande interesse científico por essa classe de materiais (AKERMAN, 2000).

Nos últimos anos, foram realizados diversos estudos acerca da aplicabilidade de materiais vítreos em dispositivos ópticos com alto potencial tecnológico (DAI *et al*, 2006; KASSAB, 2009; LI *et al* 2013). A incorporação e precipitação de nanopartículas de metais nobres (Au, Ag, Pt e Pd) em vidros passou a ser cada vez mais estudada por apresentar características únicas provenientes das interações causadas pelo efeito de ressonância de plasmons de superfície, resultando em propriedades diferenciadas e interessantes para aplicações em variados tipos de dispositivos ópticos (CASTRO, 2015; MONTESSO, 2012). Além disso, alguns sistemas vítreos passaram a ser mais investigados devido a propriedades específicas e promissoras que agregam considerável valor tecnológico, como alto índice de refração, boa estabilidade térmica, baixa capacidade de cristalização e baixa energia de fônons. Como exemplo, tem-se os vidros germanatos e teluritos, que, por possuírem tais características, são ótimos candidatos para uma grande quantidade de aplicações, como armazenamento óptico de dados, lasers integrados, sensores e dispositivos optoeletrônicos (CASSANJES, 2003; PIETRO, 2014; POLUNK, 2005; ZMOJDA *et al*, 2014).

A combinação das propriedades dos sistemas vítreos de germanatos e teluritos com as diversas possibilidades provenientes da incorporação de metais nobres nessas matrizes pode resultar em materiais com características inovadoras e de extremo potencial para diversas aplicações e, tendo em vista a necessidade emergente de novos materiais na área tecnológica que permitam a transmissão e a reprodução de dados de maneira mais eficiente e econômica, conservando suas características originais, o estudo desses sistemas vítreos mostra-se relevante, dada a relativa facilidade de sua preparação e caracterização, bem como as propriedades potenciais que apresentam.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho de mestrado foi a incorporação de prata em vidros germanatos e teluritos contendo óxido de tântalo, a fim de caracterizar a influência do metal nas propriedades térmicas e ópticas destes materiais. Além de verificar-se a possibilidade de precipitação de nanopartículas de Ag^0 nas matrizes vítreas estudadas, através de tratamento térmico, para a avaliação dos efeitos nas propriedades ópticas.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Preparar vidros estáveis através do método de fusão/resfriamento, com diferentes concentrações dos reagentes precursores, para os sistemas vítreos $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-AgNO}_3$ e $\text{TeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-AgNO}_3$;
- b) Utilizar a técnica de DSC para caracterizar as propriedades térmicas das amostras obtidas e também determinar suas temperaturas características e estabilidade térmica frente à cristalização;
- c) Realizar tratamentos térmicos em temperaturas e tempos específicos para precipitação de nanopartículas de Ag^0 de tamanho, morfologia e distribuição desejados;
- d) Realizar difração de raios-X e absorvância no UV-Vis para caracterizar os vidros tratados termicamente;
- e) Explorar os efeitos causados pela prata no processo de cristalização dos vidros obtidos.

3 JUSTIFICATIVA

De maneira geral, o estudo realizado neste trabalho se justifica devido à grande variedade de aplicações dos vidros em diversas áreas tecnológicas, principalmente as ópticas, visto que os materiais vítreos ganharam grande notoriedade na área nos últimos anos.

Sendo os vidros germanatos e teluritos contendo óxido de tântalo composições ainda pouco estudadas, porém com características promissoras para aplicações em óptica e fotônica, este trabalho se justifica por propiciar a ampliação de conhecimentos no âmbito de aplicações desses vidros. Ademais, tende a engrandecer estudos já realizados para os sistemas vítreos $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-AgNO}_3$ e $\text{TeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-AgNO}_3$.

Nas últimas décadas, o campo da nanotecnologia vem atraindo grande interesse da comunidade científica e tecnológica devida sua multidisciplinaridade, podendo mudar a direção dos avanços tecnológicos de uma considerável gama de aplicações, como pesquisas com nanotubos de carbono, nanodispositivos moleculares e materiais nanocompósitos. No caso dos vidros, o interesse na incorporação de nanopartículas metálicas vem aumentando devido às propriedades que podem ser muito interessantes para aplicações ópticas, como o possível aumento de intensidade da luminescência dos íons terras raras e também obtenção de vidros foto-termo-refrativos, visto que, os efeitos quânticos de tamanho dos nanomateriais acarretam em uma grande diferença em suas propriedades físicas e químicas, quando comparados aos demais materiais, justificando a relevância deste estudo neste sentido.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 VIDROS

Alguns estudiosos dizem que, provavelmente, o vidro está entre os materiais mais antigos feitos pelo homem. Tem-se como exemplo, a fabricação de materiais vítreos depois de sua descoberta pelos fenícios, em 7000 a.C., quando perceberam o escorrimento de uma substância líquida e brilhante advinda do aquecimento dos fornos de blocos de salitre sobre areia. Desde então, a fabricação de vidros se deu de forma bastante utilitária, obtendo-se vasos, objetos decorativos, entre outros (ALVES *et al*, 2001). Desse modo, a evolução da indústria vítrea é marcada por diversos fatos que levaram ao que os vidros representam atualmente, com aplicações que vão desde meros objetos domésticos e decorativos, até instrumentos de extrema importância tecnológica, como as fibras ópticas, utilizadas nas telecomunicações (AKERMAN, 2000).

A respeito da composição dos vidros, existem três tipos de compostos utilizados em sua obtenção, sendo estes classificados como formadores de rede, modificadores de rede e intermediários. Os formadores de rede são aqueles que podem ser utilizados isoladamente para a formação do vidro, apresentando alta energia de ligação. Os intermediários não tendem a formar vidros sozinhos e devem atuar reforçando ou enfraquecendo a rede, de acordo com o número de coordenação e a energia de ligação (SUN, 1947; VOGEL, 1985). Por fim, os modificadores de rede não tendem a formar vidros de forma isolada, possuem baixa energia de ligação e alto caráter iônico, causando uma descontinuidade na rede covalente e, por isso, são utilizados a fim de modificar a estrutura do material resultante.

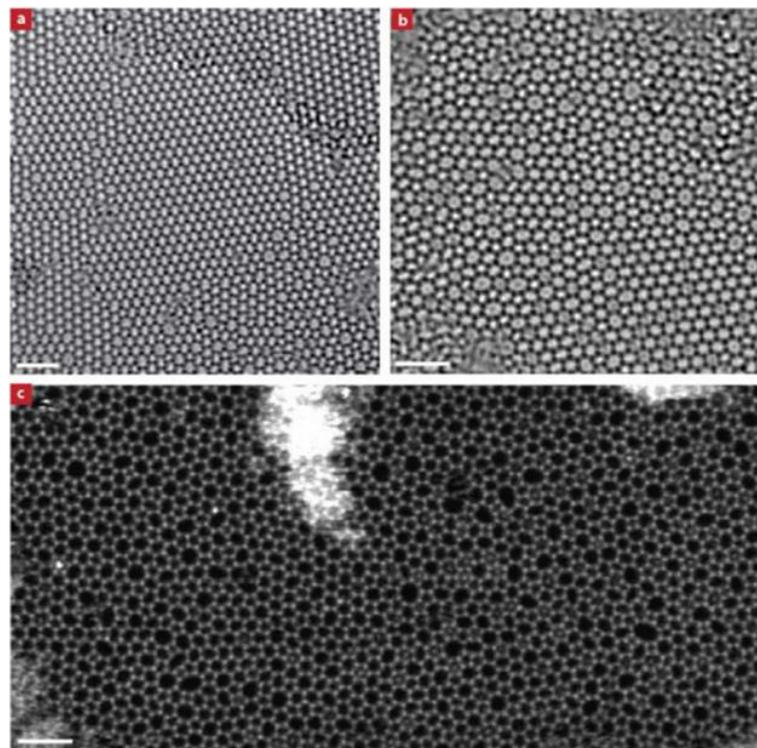
Com relação a definição desses materiais, existem diversas teorias que foram aceitas ao longo da história, até chegar-se às definições atuais. De acordo com Alves *et al.* (2001), Michael Faraday realizou um dos primeiros estudos a respeito dos materiais vítreos, definindo-os como “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em sim”, sendo possível dizer que esta definição não possui informações suficientes que contemplem as características necessárias para definir e classificar um material.

Passado o tempo após os estudos de Faraday, surgiram definições que levaram em conta a composição e forma de obtenção do material, sendo que, resumidamente, vidro é um produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra

cristalização (ALVES *et al.*, 2001). Dada tal afirmação e considerando-se apenas a composição e forma de obtenção, pode-se dizer que esta definição não abrange toda a classe de materiais vítreos. Sabe-se que existem diversas formas de obtenção de vidros que vão além da técnica de fusão-resfriamento, como sol-gel e deposição de vapor, por exemplo. Além disso, a composição dos vidros não se limita a materiais inorgânicos, visto que, atualmente, existem cerca de 400.000 composições distintas na base de dados da *SciGlass*, dentre os quais encontram-se vidros orgânicos, polímeros vítreos, vidros calcogenetos, entre muitos outros (ZANOTTO; MAURO, 2017).

Outros estudiosos basearam suas teorias na ausência de cristalinidade apresentada pelos vidros. Assim, em 1932, Zachariasen propôs que “o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade”, tratando-se então de um material amorfo, com ausência de cristalinidade a longo alcance (ALVES *et al.*, 2001; ZACHARIASEN, 1932).

Figura 1 – Imagens de diferentes fases da sílica em 2D, variando de predominantemente cristalino a amorfo.



Fonte: HUANG *et al.*, p. 1083 (2012).

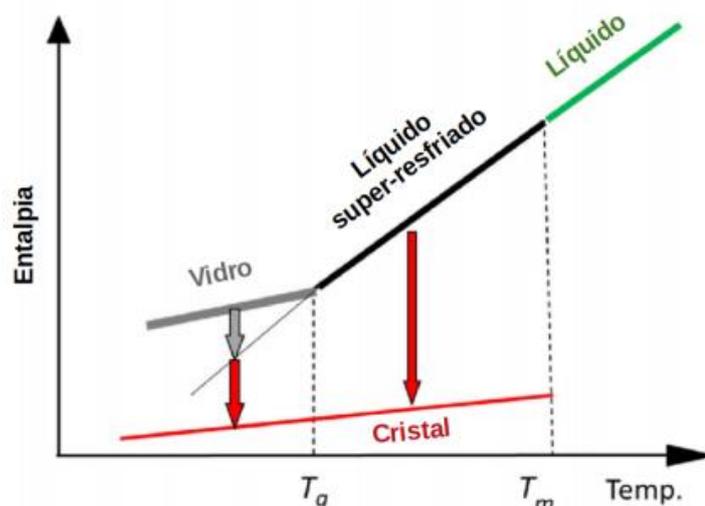
Legenda: a) Região predominantemente cristalina;
b) Região amorfa contendo inclusões cristalinas;
c) Região predominantemente amorfa.

O caráter amorfo dos materiais vítreos é uma característica bastante importante para sua definição. Percebe-se ausência de periodicidade a longo alcance entre os átomos, como pode ser observado na Figura 1, que apresenta imagens obtidas da sílica em diferentes regiões, variando de predominantemente cristalina (Figura 1-a) a predominantemente amorfa (Figura 1-c), onde observam-se redes aleatórias contínuas, característica dos vidros. Além disso, a Figura 1-b apresenta uma estrutura em que é possível visualizar o caráter amorfo, porém com algumas inclusões cristalinas.

Contudo, apesar da importância do caráter amorfo dos vidros, não é possível afirmar que esta seja a principal ou única característica que os diferem dos materiais sólidos. O caráter amorfo diz respeito apenas à condição de não-cristalinidade, porém existem sólidos amorfos que não se encaixam na classe de materiais vítreos. Isso tudo porque, para que um material seja ou não considerado um sólido, o que deve ser observado é a presença de um estado condensado da matéria, com estabilidade termodinâmica e, para que classifique um material como vítreo, este deve apresentar o fenômeno de transição vítrea (ZANOTTO; MAURO, 2017).

O fenômeno de transição vítrea, mencionado anteriormente, se refere à perda de mobilidade das unidades, antes de sua ordenação, devido a um rápido resfriamento, visto que, para que a cristalização ocorra, é necessário certo tempo para que haja orientação dessas unidades (ALVES *et al*, 2001). O diagrama de entalpia *versus* temperatura ilustrado na Figura 2 apresenta de forma mais clara a região de transição vítrea na formação do resfriamento do fundido.

Figura 2 - Gráfico esquemático de entalpia versus temperatura para uma substância formadora de um vidro.



Fonte: Adaptado de ZANOTTO; MAURO (2017).

Conforme ilustrado na Figura 2, um material no estado líquido e, conseqüentemente, acima de sua temperatura de fusão, seguirá caminhos distintos de acordo com a velocidade de resfriamento. Dada a diminuição da temperatura, após passar pela temperatura de fusão, o material tende a se solidificar e cristalizar, reduzindo consideravelmente o seu volume. Entretanto, se o resfriamento ocorrer de forma rápida o suficiente, de acordo com a composição, o líquido passa a temperatura de fusão e se comporta como líquido super-resfriado, o que confere uma condição de metaestabilidade, com uma barreira termodinâmica que deve ser vencida para que ocorra a nucleação dos cristais e, possivelmente, a cristalização. Neste ponto, se o resfriamento continuar a ocorrer de forma rápida, haverá uma inclinação na curva, em que percebe-se uma leve diminuição do volume, fenômeno chamado de transição vítrea. O material então terá caráter amorfo e algumas características semelhantes às de um sólido, porém com volume superior àquele que o material confere ao se tornar cristalino, possuindo certa instabilidade termodinâmica, semelhante à do líquido super-resfriado (ZANOTTO; COUTINHO, 2004; ZANOTTO; MAURO, 2017).

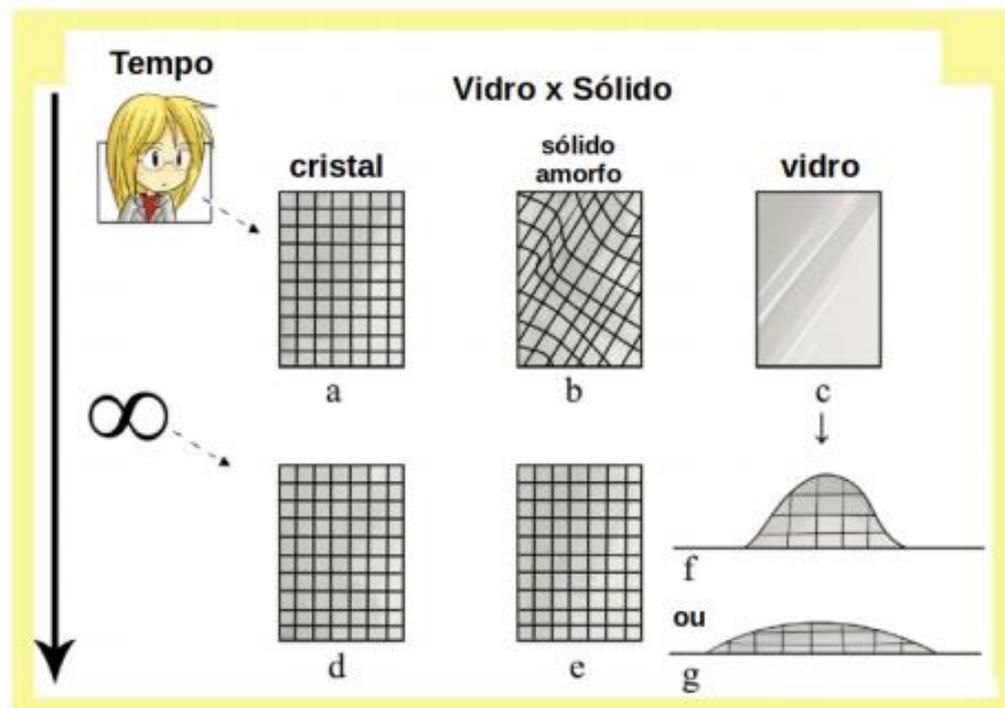
Considerando-se os conceitos descritos, existem definições atuais e aceitas pela comunidade científica que levam em conta todas as características necessárias para que se possa afirmar que determinado material trata-se de um vidro. De acordo com Alves *et al.* (2001), em 1997, Shelby formulou uma definição considerável e aceita até os dias atuais, em que:

Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica que possui o fenômeno de transição vítrea é um vidro (SHELBY, 1997 *apud* ALVES *et al.*, p.12, 2001).

Zanotto e Mauro (2017), por sua vez, trazem uma das mais recentes definições a respeito dos vidros, considerando não somente o fenômeno de transição vítrea, caráter amorfo, composição e forma de obtenção, como também as características termodinâmicas de toda a complexidade apresentada pelo estado vítreo, excluindo a possibilidade de assumir que vidro seja um “sólido amorfo”. Assim, definiu-se vidro como sendo:

O estado da matéria não-cristalino, que se encontra em estado de não-equilíbrio e exhibe transição vítrea. Possui estrutura semelhante à dos líquidos super-resfriados e relaxará espontaneamente em direção a esse estado. Seu destino final, no limite do tempo infinito, é cristalizar (ZANOTTO; MAURO, p. 494, 2017).

Figura 3 - Ilustração representando os destinos finais de alguns materiais considerando-se uma escala de tempo tendendo ao infinito.



Fonte: Adaptado de ZANOTTO; MAURO (2017).

A Figura 3 permite melhor entendimento a respeito da diferenciação de sólido amorfo e vidro, observando-se que um sólido amorfo tende a recristalizar por processo de difusão atômica em um longo intervalo de tempo, mesmo que em baixas temperaturas, porém, não exibirá fluxo viscoso, enquanto que um material vítreo estará continuamente em relaxamento, como um fluido. Ademais, os sólidos cristalinos devem manter sua estrutura interna e formato externo mesmo que em tempos infinitos, conservando sua estrutura e estado original (ZANOTTO; MAURO, 2017).

Assim, dadas todas as considerações expostas até aqui, é possível dizer que a definição proposta por Zanotto e Mauro (2017) se mostra mais adequada e coerente para os materiais vítreos, levando em consideração toda a complexidade apresentada por esta classe de materiais.

4.2 VIDROS GERMANATOS

O óxido de germânio (GeO_2) é um formador vítreo que tem propriedades que permitem a dissolução de muitos modificadores e intermediários. Sabe-se que a viscosidade dos vidros de germanato está entre a dos vidros de sílica e óxido bórico e, quando adicionadas pequenas quantidades de óxidos de metais alcalinos - que atuam como modificadores de rede e tendem a alterar algumas características do material, como o ponto de fusão, por exemplo -, ocorre uma considerável diminuição (SHELBY, 2005; VOGEL, 1985). Isso pode ser explicado devido a uma modificação estrutural conhecida como “anomalia do germanato”, que atribui certa descontinuidade nas curvas de densidade do vidro por conta da formação de diferentes estruturas, de acordo com a quantidade de modificadores estabelecida (EVSTROPIEV, 1963; MURTHY, 1964).

Pietro *et al.* (2015), realizaram estudo e caracterização de vidros no sistema binário $\text{GeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, a fim de avaliar a possibilidade de obtenção de vidros germanatos dopados com íons terras raras e com quantidades crescentes de óxido de tântalo. Verificou-se que o aumento no teor de Ta_2O_5 no sistema binário aumentava significativamente a temperatura de fusão do material. Assim, foi adicionado K_2O como agente de fusão, com intuito de minimizar essa temperatura e garantir a obtenção de vidros estáveis e homogêneos, com viscosidade suficientemente baixa para o preparo das amostras. Desse modo, percebe-se que o K_2O na composição do vidro atuou como um modificador de rede, fazendo com que ocorressem mudanças nas propriedades do vidro resultante, como a diminuição do ponto de fusão.

Nas últimas décadas os vidros germanatos passaram a ser mais investigados, possuindo um grande interesse tecnológico decorrente de suas propriedades específicas e promissoras, como o alto índice de refração, resistência à corrosão, estabilidade térmica, baixa capacidade de cristalização, baixa energia de fônons e menor ponto de fusão e viscosidade, quando comparados aos vidros silicatos, por exemplo. Dadas tais características, estes vidros vêm sendo muito utilizados para armazenamento óptico de dados, lasers integrados, sensores e dispositivos optoeletrônicos (PIETRO, 2014; POLUNK, 2005; ZMOJDA, 2014), além de possuírem uma característica bastante interessante relacionada à sua habilidade em transmitir luz no infravermelho, tornando-o propício para utilizações na área das telecomunicações (CACHO, 2010).

Nos últimos anos foram realizados diversos estudos a respeito das propriedades ópticas dos vidros germanato, como mostram algumas referências (QIANG *et al.*, 2010; KASSAB,

2010; RONGRONG, 2010). Em 2014, Wei *et al.* realizaram um estudo acerca da estrutura, absorção, transferência de energia, propriedades luminescentes e aplicações de infravermelho próximo de vidros germanatos dopado com neodímio. Neste trabalho, verificou-se uma excelente estabilidade térmica para os vidros preparados, além de bons parâmetros espectroscópicos, que sugerem aplicabilidade adequada em lasers de estado sólido com alta potência operando no comprimento de onda de $1,05\mu\text{m}$. Este tipo de material tem atraído muita atenção devida suas aplicações potenciais, como dispositivos fotônicos para armazenamento óptico de alta densidade, diagnósticos médicos, bem como sistemas ópticos de comunicação (WEI *et al.*, 2014).

Além do que já foi mencionado, a baixa energia de fônons, citada como propriedade promissora dos vidros germanatos, pode aumentar a eficiência quântica de emissão de alguns íons terras raras, minimizando processos não radioativos (LIN *et al.*, 2003). Além disso, existem estudos que comprovam que a emissão luminescente dos terras-raras pode ser intensificada na presença de nanopartículas metálicas (NARANJO *et al.*, 2005; STRASHHOFER, 1999). Neste sentido, é possível adicionar sais de metais nobres à matriz, afim de precipitar nanopartículas desses metais que, devido ao fenômeno de ressonância de plasmons de superfície (RPS), pode acarretar na maior eficiência da luminescência desses íons, o que será explicado com maiores detalhes na seção 4.5 deste capítulo.

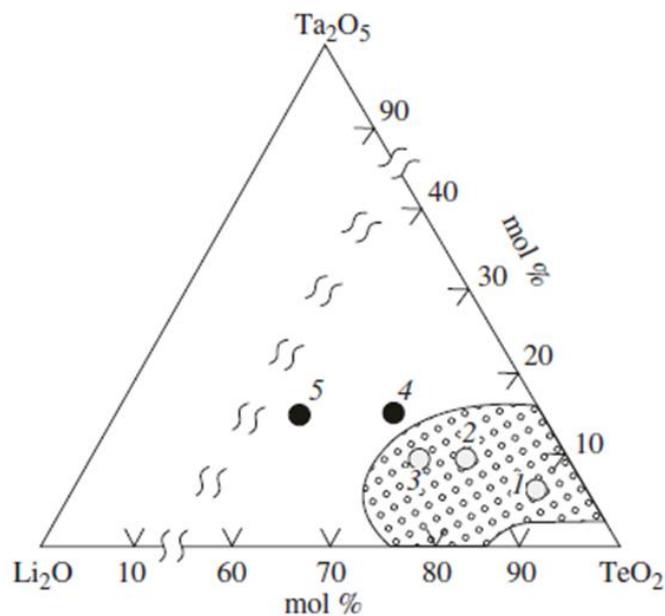
4.3 VIDROS TELURITOS

O óxido de telúrio pode se apresentar de diversas formas, como TeO , TeO_3 e Te_2O_5 , no entanto, sua forma mais conhecida é o TeO_2 , que se apresenta como um sólido cristalino branco e, quando aquecido, apresenta coloração amarelada. Dentre os óxidos de telúrio, o TeO_2 é o que possui maior estabilidade química e térmica, sendo que suas formas mais estáveis podem se apresentar como duas modificações, que são o parateturito ($\alpha\text{-TeO}_2$) e telurito ($\beta\text{-TeO}_2$) (CASSANJES, 2003).

Na década de 50, os vidros contendo óxido de telúrio passaram a ser estudados por Stanworth, quando se iniciou o interesse na pesquisa em vidros para lasers e dispositivos ópticos, área que tem se desenvolvido cada vez mais no decorrer dos anos (CACHO, 2010; KOBAYASHI, 2008). Em 1978, Kozhukharov *et al.* estudaram a possibilidade de obtenção de novos materiais a partir de sistemas binários e ternários envolvendo óxido de telúrio. Em 2007,

foi realizado um estudo sobre a obtenção de vidros no sistema ternário $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$, onde verificou-se que vidros no sistema binário $\text{TeO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ (base de estudo do presente trabalho) são obtidos com concentrações de óxido de telúrio entre 82,7-98%, ou seja, a máxima concentração de óxido de tântalo para esse sistema é de 17,3% (SAFONOV, 2007). A imagem abaixo apresenta a região de domínio vítreo observada.

Figura 4 - Região de formação vítrea no sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$.



Fonte: SAFONOV, p.1991 (2007).

Com relação às propriedades ópticas, tem-se na literatura que os índices de refração linear e não-linear dos vidros teluritos são menores apenas do que dos vidros calcogenetos, sendo que estes possuem uma região restrita para a formação vítrea e têm a desvantagem de necessitar de atmosfera especial para a fusão (SILVA, 2010). Além do alto índice de refração, os vidros a base de óxido de telúrio apresentam boa estabilidade térmica, baixa temperatura de fusão, sendo facilmente obtidos em atmosfera ambiente e seguidos de choque térmico, além da baixa energia de fônons, que é característica de vidros que transmitem na região do infravermelho médio (CACHO, 2010; CASSANJES, 2003; KOBAYASHI, 2008). Referências mostram que nos últimos anos foram realizados diversos estudos acerca dos vidros teluritos com diferentes composições para aplicações em óptica e fotônica (LI *et al.*, 2013; YOUSEF, 2013; YU, 2019).

4.4 ÓXIDO DE TÂNTALO

Sabe-se que elementos intermediários não formam vidros sozinhos em condições alcançáveis. O tântalo, mais comumente encontrado na forma de óxido, possui aplicações na indústria eletrônica e, em vidros, vêm sendo utilizado como intermediário, com intuito de aumentar o índice de refração do material (KUMAR *et al.*, 2015).

Difícilmente encontram-se estudos baseados no comportamento do tântalo para a obtenção de peças vítreas antes de 2012, apesar de existir diversos deles relacionados à obtenção de filmes finos. Assim, torna-se ainda mais interessante a pesquisa acerca deste composto na fabricação de vidros. Além disso, o Brasil comporta uma das maiores jazidas de tântalo do mundo e é o 3º maior exportador deste minério, fato este que amplia ainda mais o interesse de sua utilização na pesquisa brasileira (MAHMOUD, 2016; SHARADA; BABU, 2012).

Em vidros a base de sílica, o óxido de tântalo é facilmente incorporado quando o processo é conduzido a partir da técnica de sol-gel, possibilitando a incorporação de altos teores de Ta₂O₅ e apresentando amplificação das propriedades luminescentes de íons lantanídeos, devido ao alto índice de refração e baixa energia de fônons do óxido. Contudo, o sol-gel possui limitações no que diz respeito ao resultado final, alto custo dos reagentes precursores, além de não apresentar bons resultados para vidros diferentes dos silicatos (LIMA, 2012).

Na área de óptica, especificamente, o óxido de tântalo apresenta boa transmissão óptica e alto índice de refração. Com isso, muitos estudos investigaram a viabilidade de obtenção de vitrocerâmicas dopadas com íons terras raras, contendo nanocristais de Ta₂O₅, em que foi observado que o alto índice de refração e a baixa energia de fônons propiciam o aumento da eficiência de luminescência dos íons lantanídeos incorporados (PIETRO, 2014).

De maneira geral, o óxido de tântalo é adicionado em pequenas quantidades à composição do vidro, com intuito de melhorar propriedades térmicas e ópticas. Entretanto, não há relatos de vidros germanatos contendo quantidades significativas (>10% mol) de Ta₂O₅ antecedentes à 2014, o que aumenta o interesse voltado ao estudo de vidros com essa composição (PIETRO *et al.*, 2015).

O estudo realizado por Pietro *et al.* (2015), para caracterização de vidros germanato no sistema ternário GeO₂-K₂O-Ta₂O₅, dopados com íons terras-raras, com teores crescentes de óxido de tântalo, teve foco na obtenção de vitrocerâmicas transparentes contendo nanocristais deste composto para aplicações ópticas e foi observado que amostras com concentrações

molares de até 20% de óxido de tântalo formavam vidros homogêneos e transparentes, sendo que as com maiores concentrações (15% e 20%) tiveram maior potencial para a obtenção de vitrocerâmicas transparentes, vantajosos para aplicações ópticas e, amostras com teores acima de 20% mol de Ta₂O₅, cristalizavam.

4.5 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

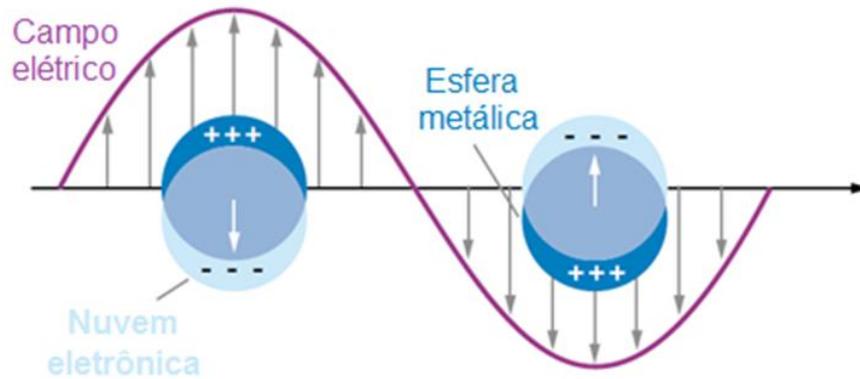
Atualmente, existe um crescente interesse na pesquisa e caracterização de nano materiais no sentido de explorar os benefícios decorrentes dos efeitos quânticos de tamanho (da ordem de 1-100 nm), em que há uma pronunciada diferença das propriedades físicas, químicas, ópticas e eletrônicas, quando comparados aos demais materiais (KLEIN, 2009).

As nanopartículas metálicas (NPs-M) passaram a ter maior notoriedade após os estudos de Michael Faraday, realizados em 1857, sobre o efeito da interação da luz em uma solução coloidal de NP-Au, obtida a partir da redução do cloreto de ouro pelo fósforo. Foi a partir daí que o interesse acerca das nanopartículas começou a aumentar, surgindo cada vez mais novas metodologias de síntese e caracterização, permitindo um grande controle de tamanho e formato das NPs obtidas (SANTOS *et al.*, 2016).

Nanopartículas metálicas possuem características únicas provenientes da interação do campo elétrico da luz e da oscilação coletiva dos elétrons presentes na banda de condução. Tendo isso em vista, as pesquisas na área passaram a avançar fortemente conforme a evolução na compreensão do efeito de ressonância de plasmons de superfície, efeito este que explica o comportamento óptico destes materiais (CASTRO, 2015)

O modelo clássico de Mie vêm sendo um dos mais utilizados para descrever as propriedades ópticas de materiais contendo NPs-M. Ele descreve a interação do campo elétrico da luz com as nanopartículas metálicas, que leva a uma ressonância e, conseqüentemente, a uma oscilação coletiva e coerente dos elétrons livres presentes na banda de condução - conhecido como fenômeno de ressonância de plasmons de superfície (RPS) ou plasmons superficiais -, induzindo à formação de um dipolo elétrico, como é ilustrado na Figura 5 (KLEIN, 2009).

Figura 5 - Oscilação da nuvem eletrônica das nanopartículas frente a uma radiação

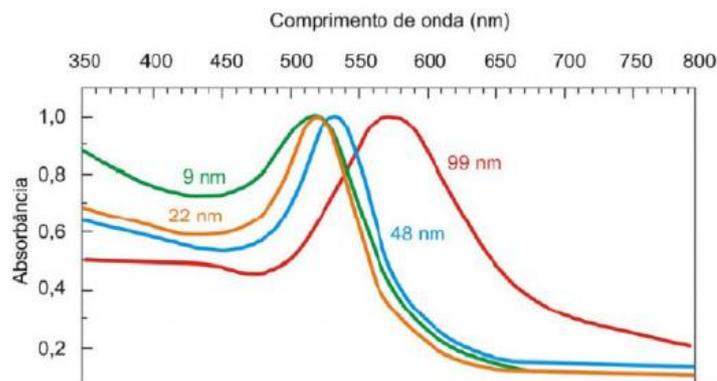


Fonte: Adaptado de WILLETS; VAN DUYN, 2007.

Contudo, em virtude da diminuição de entropia do sistema, que tende a relaxar e retornar à condição inicial – com elétrons distribuídos uniformemente por toda a partícula –, a condição de dipolo é desfavorável. Assim, o sistema tende a compensar a formação do dipolo com uma força restauradora, fazendo com que apareça uma banda de absorção – geralmente na região visível do espectro eletromagnético –, advinda da RPS (CASTRO, 2015).

Existe uma dependência da posição da banda de plasmons com o tamanho das NPs-M, proveniente da dependência da função dielétrica do meio com o diâmetro das nanopartículas, ou seja, a capacidade que o material tem de acumular carga pode variar em nanopartículas de mesma composição e diferentes tamanho, conforme ilustrado na Figura 6. A posição e forma das bandas de absorção dos plasmons superficiais dependem diretamente da função dielétrica do meio envolvente, ou seja, dado um aumento na função dielétrica, ocorrerá também o aumento da largura e intensidade das bandas de plasmons (CASTRO, 2015).

Figura 6 - Espectros de absorção de NPs de ouro, possuindo diferentes tamanhos



Fonte: Adaptado de PRASAD (2004).

Além do que já foi descrito, de acordo com Klein (2009), nanopartículas de metais como Pb, In, Hg, Sn e Cd, além de oxidarem facilmente, dificultando a RPS, apresentam a frequência do plasma na região UV do espectro e, por este motivo, não exibem efeitos fortes de coloração. Já os metais com características mais nobres formam coloides estáveis no ar e a frequência do plasma tende a aparecer na parte visível do espectro, devido às transições de banda d-d. Com isso, metais como Cu, Au e Ag são mais comumente utilizados em experimentos de plasmons de superfície.

4.5.1 Nanopartículas Metálicas em Vidros

Os vidros contendo nanopartículas metálicas apresentam propriedades diferenciadas e interessantes para aplicações em diversos tipos de dispositivos ópticos.

Segundo Montesso (2012), muitos métodos podem ser utilizados para sintetizar vidros contendo nanopartículas metálicas, como o método de fusão seguido por choque-térmico, implantação iônica, troca iônica, sol-gel e irradiação por laser, o que torna possível o estudo de novos sistemas vítreos contendo nanopartículas para diferentes aplicações no campo da óptica. Ademais, existem efeitos interessantes de coloração apresentadas em vidros contendo NPs-M, devido ao espalhamento da luz incidente, conforme quantificado por Mie. A dispersão de partículas coloidais permite coloração vermelha – que não é possível de ser obtida apenas pela presença de cátions metálicos – bem como amarelo, marrom, laranja e cinza.

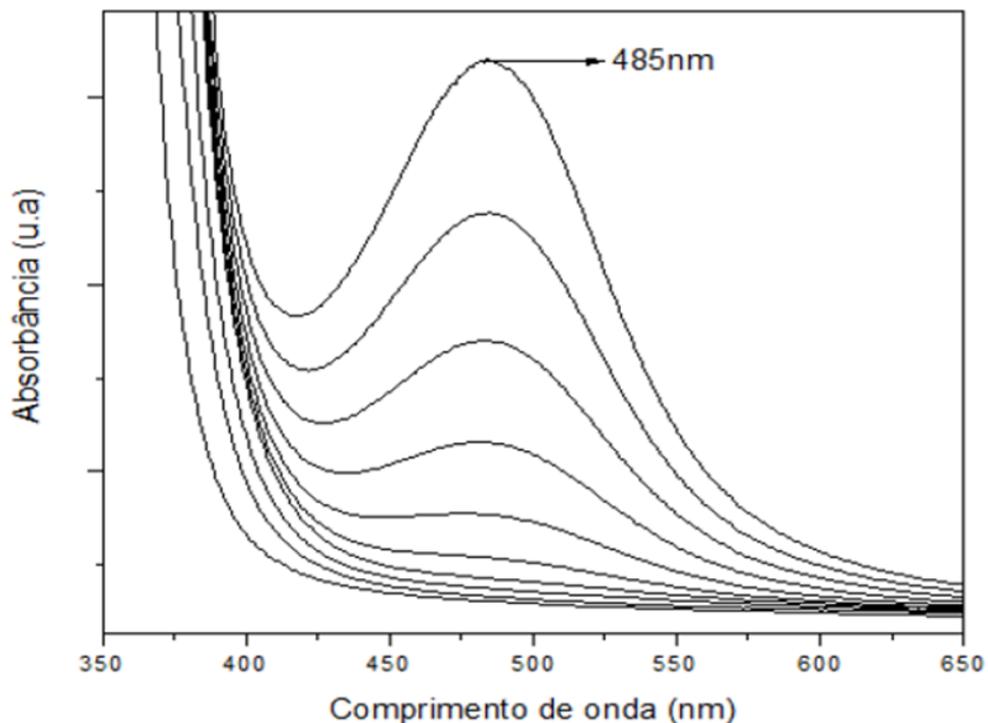
No processo de precipitação e agregação das NPs-M em vidros, geralmente serão produzidas partículas de diversos tamanhos, o que tende a ser influenciado pelas forças decorrentes da tensão superficial e pode ocorrer tanto durante a formação do vidro, quanto no processo de recozimento (tratamento térmico). O interesse maior está em partículas com tamanhos abaixo das resoluções do olho humano e dos microscópios comuns – entre 1 e 50nm –, pois assim a transparência do vidro não é afetada e os efeitos mencionados são garantidos.

Nos últimos anos, vidros dopados com íons terras raras (RE) têm sido amplamente investigados, merecendo atenção no que diz respeito à aplicações em dispositivos optoeletrônicos devido ao efeito de blindagem do nível 4f pelos elétrons 5s² e 5p⁶, que fornece ótimas linhas de absorção e emissão advindas da transição f-f. Contudo, em alguns casos existem dificuldades de aplicação decorrentes do pequeno coeficiente de absorção e da baixa eficiência quântica dos vidros dopados com os RE. Assim, de acordo com a exigência, as

propriedades luminescentes dos RE podem ser otimizadas com a variação da concentração, seleção da matriz e variação dos comprimentos de onda de bombeamento e, para otimizar de forma ainda mais eficiente essas propriedades, pode ser feita a introdução de NPs-M na matriz, fazendo com que haja uma modificação no ambiente dos centros emissores através da ressonância de plasmons de superfície (VIJAYAKUMAR; MARIMUTHU, 2016).

A Figura 7 apresenta um espectro UV-Vis de uma amostra vítrea (composição $(\text{PbGeO}_3\text{-SbPO}_4\text{-AgCl})$), em que se observa a intensificação de uma larga banda de absorção na região visível (em 485 nm), devida a presença e crescimento de nanopartículas de prata (Ag^0). Desse modo, a interação da radiação com as NPs embutidas na matriz, que gera oscilações na banda de condução, induz um forte campo elétrico nas proximidades dos íons terras raras, que apresentam um grande aumento na intensidade da luminescência, sendo que o aumento máximo ocorre quando a frequência RSP coincide com a frequência da radiação eletromagnética incidente, decorrente do forte campo local em torno dos RE (VIJAYAKUMAR; MARIMUTHU, 2016).

Figura 7 - Espectros de UV-Vis, coletados em tempo real, durante o tratamento térmico acima da T_g por 10 minutos, para uma amostra do sistema $\text{PbGeO}_3\text{-SbPO}_4\text{-AgCl}$, evidenciando o surgimento da banda de plasmon em 485 nm, devido à presença das nanopartículas de Ag^0 .



Fonte: MONTESSO, p.14 (2012).

De acordo com Montesso (2012), diversos estudos realizados nos últimos anos vêm comprovando que a presença de nanopartículas metálicas em vidros aumenta a emissão de luz dos íons terras-raras (Er^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+}) presentes, o que pode ser interessante em diversas aplicações em fotônica. Existem na literatura diversos trabalhos acerca da interação das nanopartículas metálicas com íons contidos em sistemas vítreos. Em 2006, Araújo et al estudaram a influência de nanopartículas de prata em vidros do sistema $\text{TeO}_2\text{-PbO-GeO}_2$, onde observou-se que a presença das NPs acarretou em um grande aumento da luminescência, associado a agregados de íons Pb^{2+} . Kassab et al publicaram, em 2009, um artigo intitulado “*Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in Eu^{3+} doped $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses*”, em que foi observado grande aumento na intensidade da luminescência do íon Eu^{3+} devido ao aumento do campo local causado pela presença das nanopartículas metálicas no material.

Brajato (2010) menciona outra aplicação bastante interessante a respeito da precipitação de nanopartículas metálicas em vidros, tratando-se da obtenção de vidros fotossensíveis que, quando expostos a uma radiação eletromagnética, apresentam modificação em suas propriedades físicas e químicas. Estes materiais possuem funções e propriedades promissoras para dispositivos como fibras de vidro e guias de onda.

Glebov e colaboradores mostraram em diferentes estudos que esses materiais podem ser obtidos através da precipitação de microcristais pela exposição à radiação ultra-violeta, seguida de tratamento térmico em uma temperatura previamente determinada. Verificaram que, quando vidros contendo átomos de cério e prata são expostos a radiação eletromagnética, os átomos de Ce^{3+} sofrem um processo de redução através da emissão de um elétron, enquanto que os átomos de prata podem capturar este elétron, reduzindo a Ag^0 que, após tratamento térmico, podem se agrupar, formando agregados de átomos de prata (GLEBOV, 2002; GLEBOV; GLEBOVA, 2002). Dai *et al.* (2006), por sua vez, verificaram que este mesmo efeito poderia ocorrer através da irradiação produzida por um laser de femtossegundo.

5 METODOLOGIA

5.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras vítreas foram preparadas utilizando-se o método de fusão/resfriamento, para obtenção dos sistemas $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-AgNO}_3$ e $\text{TeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-AgNO}_3$, com diferentes concentrações (%mol). Foram realizados cálculos estequiométricos para determinar a quantidade exata de cada reagente, de acordo com as proporções estabelecidas. A Tabela 1, a seguir, mostra os reagentes utilizados, bem como suas purezas e marcas.

Primeiramente, os reagentes em pó foram pesados em balança analítica misturados e triturados em almofariz de ágata por cerca de dez minutos, considerando-se que este tempo fosse suficiente para obtenção de amostras o mais homogêneas possíveis. Porém, no preparo de uma das amostras do sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-AgNO}_3$, com o intuito de verificar a influência do tempo de mistura e trituração dos reagentes na homogeneidade do vidro obtido, aplicou-se um tempo maior (cerca de 30 minutos) para esta etapa. Em seguida, os reagentes precursores, já misturados e triturados, foram inseridos em um cadinho de platina (Pt) para posterior processo de fusão.

Para o sistema vítreo $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-AgNO}_3$, o cadinho contendo a mistura ainda sólida (pó) foi colocado em forno de alta temperatura à 1450°C por 30 minutos. Devida à alta viscosidade das composições contendo óxido de germânio, o material fundido foi resfriado no próprio cadinho, sendo este colocado em um béquer plástico de 1l contendo água à temperatura ambiente, obtendo-se a amostra vítrea desejada que, posteriormente, passou por processo de recozimento em forno tradicional à 500°C por 5 horas, com intuito de minimizar as tensões internas causadas pelo resfriamento brusco. A Figura 8 ilustra o fluxograma do processo de preparação das amostras.

Já para o sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-AgNO}_3$, as misturas contendo os reagentes em pó foram fundidas em forno tradicional à 950°C por 10 minutos. O material fundido foi vertido em molde de aço pré-aquecido à 350°C e, assim como nos vidros germanatos, as peças prontas foram recozidas também em forno tradicional à 350°C , por 12 horas, a fim de diminuir as tensões internas advindas do resfriamento brusco. A Figura 9 ilustra o fluxograma deste processo.

Figura 8 - Fluxograma do processo de conformação das amostras do sistema vítreo $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-AgNO}_3$



Fonte: Da autora.

Figura 9 - Fluxograma do processo de conformação das amostras do sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-AgNO}_3$



Fonte: Da autora.

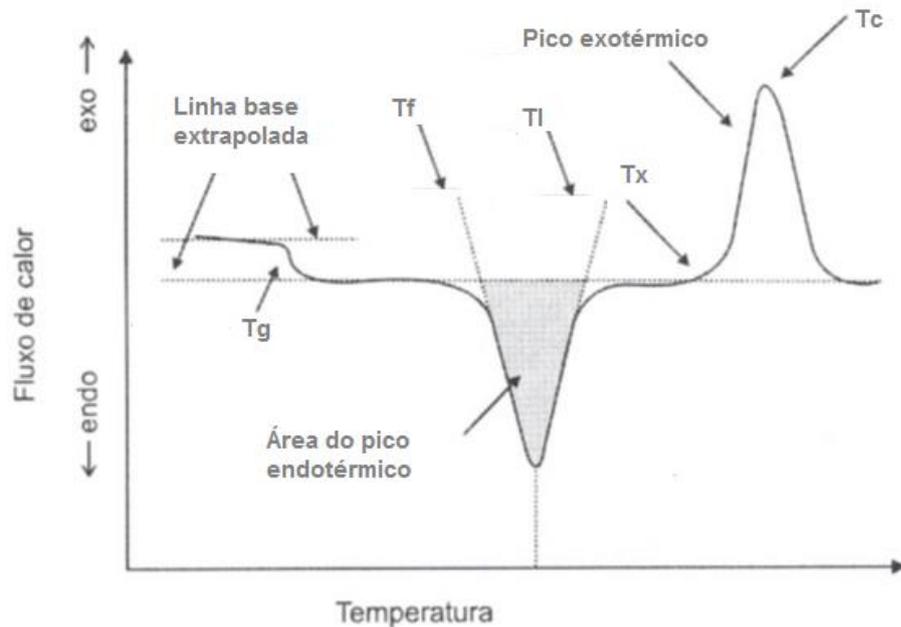
Após o processo de conformação, as peças vítreas passaram por processo de lixamento, utilizando-se sequencialmente, lixas de granulometria 400, 600, 800, 1200 e 2400, em uma Politriz, com intuito de obterem-se superfícies lisas.

5.2 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica por DSC permite o acompanhamento das variações do fluxo de calor da amostra de um determinado material, conforme aumento ou diminuição controlada da temperatura e, segundo Skoog (2009), é um dos métodos termo analíticos mais utilizados, devido à rapidez, disponibilidade e simplicidade.

Em análises térmicas de amostras vítreas, é possível observar a variação de sua capacidade calorífica, sendo esta indicada pela mudança da linha base, correspondendo a temperatura de transição vítrea (T_g). O aumento da temperatura permite a verificação do início da cristalização da amostra (T_x), a temperatura máxima de cristalização (T_c) e também as temperaturas inicial e final de fusão (T_f e T_l , respectivamente), conforme ilustrado na Figura 10. Assim, a primeira etapa do processo de precipitação das nanopartículas de prata nas amostras vítreas obtidas se deu através da determinação das temperaturas características (T_g , T_x e T_f) tanto dos sistemas vítreos de teluritos, quanto dos germanatos, a fim de estabelecer os parâmetros de tratamento térmico ideais para a nucleação das nanopartículas, de acordo com a estabilidade térmica de cada composição.

Figura 10 - Curva característica de uma análise de DSC contendo informações de T_g , T_x , T_c , T_f e T_l



Fonte: Adaptado de analise-termicas.com.br

A técnica também foi utilizada para verificação de possíveis mudanças nas curvas de DSC das amostras obtidas após os tratamentos térmicos realizados, possibilitando a observação dos efeitos causados pela prata no processo de cristalização dos materiais, a partir de deslocamentos das temperaturas características.

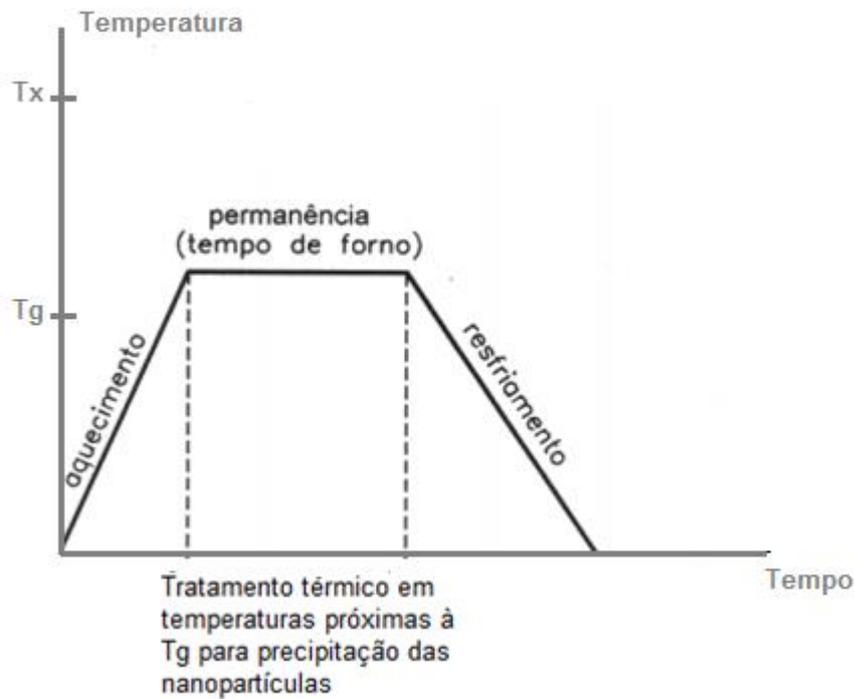
As análises foram realizadas no equipamento STA 449 F3 Jupiter® da Netzsch, localizado no laboratório FINEP da Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL, *campus* de Poços de Caldas-MG, sendo utilizado cadinho de platina, atmosfera de N_2 em um fluxo de $100 \text{ mL} \cdot \text{minuto}^{-1}$.

5.3 TRATAMENTO TÉRMICO

Após a determinação das temperaturas de transição vítrea, de cristalização, de fusão e, conseqüentemente, a estabilidade térmica das amostras a partir da diferença entre a T_g e a T_x , iniciaram-se os tratamentos térmicos, conforme ilustrado na Figura 11, sendo importante ressaltar que todos os tratamentos térmicos foram realizados no mesmo forno, com o intuito de

minimizar as possíveis variações de temperatura e, conseqüentemente, aumentar a confiabilidade dos resultados.

Figura 11 - Diagrama ilustrativo das etapas de tratamento térmico para precipitação das nanopartículas



Fonte: Adaptado de TSCHIPTSCHIN (2019).

Com o intuito de evitar a cristalização da matriz, os tratamentos térmicos foram realizados em temperaturas abaixo da T_x e próximas da T_g , garantindo o estado viscoelástico necessário para migração e precipitação das nanopartículas de prata. Desse modo, as amostras de germanatos foram tratadas termicamente 5°C abaixo e 5°C acima da T_g (diferença de 10°C entre os tratamentos térmicos), por intervalos de 30 e 60 minutos, enquanto que as amostras de teluritos foram tratadas 10°C acima da T_g por intervalos de 15 e 360min, com o propósito de verificar-se o crescimento das NPs.

Além disso, as amostras de teluritos também foram tratadas à temperatura acima da T_c (640°C) por 1 hora, objetivando a observação da influência da prata no processo de cristalização do material através de análises de DRX, que possibilita a verificação de variações ou não nas fases cristalinas formadas, de acordo com a concentração de AgNO_3 utilizada.

5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

A técnica de Espectrometria no Ultravioleta-Visível, que mede a absorbância ou transmitância de amostras pela interação com a radiação eletromagnética, permite a determinação de propriedades ópticas de diversos tipos de materiais, sendo muito utilizada devido ao fato da absorção da energia estar relacionada com a estrutura eletrônica das moléculas, envolvendo absorção da radiação em diversos comprimentos de onda (λ) - 200-400 nm regiões ultravioleta e 400-700 nm regiões do espectro visível (SKOOG, 2009).

Segundo Skoog (2009), a medida da absorção é obtida de acordo com intensidade da radiação incidente (I_0) e radiação transmitida (I), dada pela seguinte equação, correspondente à Lei de Lambert-Beer:

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (1)$$

em que A é a absorbância, c é a concentração molar das espécies absorventes, l é a espessura do caminho óptico e ε é a absorvidade molar da espécie absorvedora.

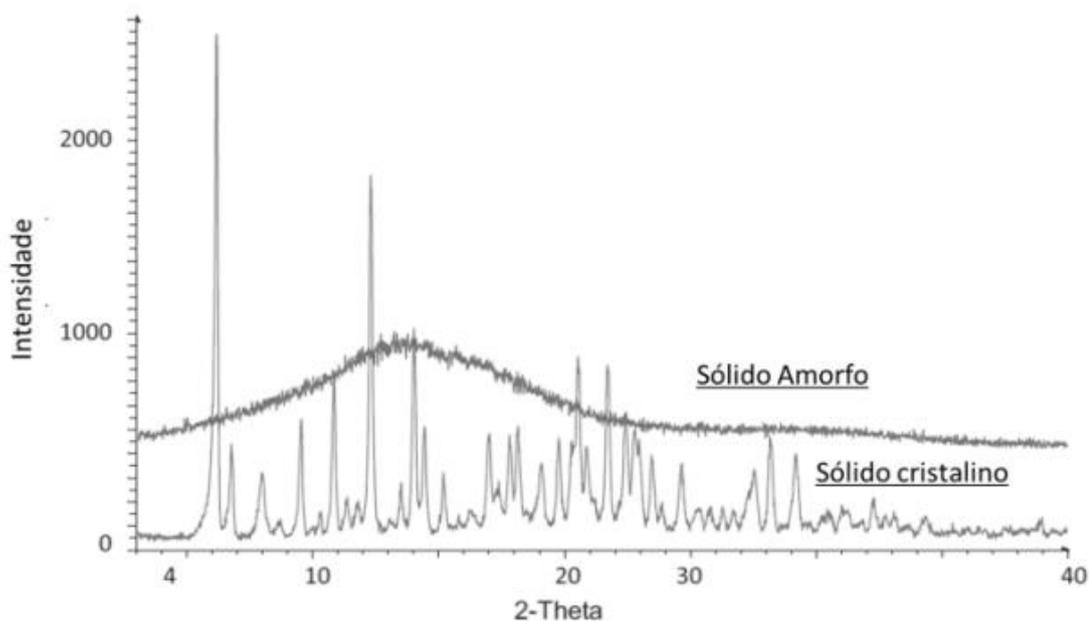
Deste modo, a espectroscopia de absorção UV-Vis foi utilizada para identificar as características ópticas dos vidros sintetizados, bem como avaliar os fenômenos plasmônicos advindos da precipitação das nanopartículas de prata, que ocorrem nesta região do espectro eletromagnético e podem ser observadas com o aparecimento de uma banda na curva do espectro, normalmente entre 450 e 600nm, dependendo do tamanho das NPs formadas, como mencionado na seção 4.5. Foram consideradas as espessuras das amostras para realizar, conforme equação (1), a normalização de todas as medidas em função do coeficiente de absorção, garantindo caráter comparativo entre os resultados, visto que cada amostra possui uma espessura característica.

O equipamento utilizado foi o Agilent Technologies Cary 80 UV-Vis, localizado no Laboratório FINEP da Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG, *campus* de Poços de Caldas-MG, e as análises foram realizadas em amostras em Bulk de superfícies planas e polidas, através de varreduras de 300 à 700nm.

5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A Difração de Raios-X é uma técnica largamente utilizada com a finalidade de caracterizar as amostras estruturalmente. Ela possibilita, pelo fenômeno de interação das ondas de raios-X com os planos atômicos, a identificação de estruturas cristalinas, gerando difratogramas com picos bem definidos. Para vidros, a ausência de periodicidade não permite um padrão de difração regular, com difratogramas contendo vários picos sobrepostos, constatando o caráter amorfo do material (SKOOG, 2009) A Figura 12 mostra dois difratogramas, um característico de amostras cristalinas e outro típico de amostras amorfas, possibilitando a comparação entre ambas.

Figura 12 - Ilustrações de difratogramas obtidos para um sólido cristalino e um sólido amorfo



Fonte: SALES *et al.*, p.86 (2018).

Neste trabalho, a técnica foi utilizada para identificação de possíveis fases formadas nos vidros após o tratamento térmico, além da verificação da presença de prata metálica nas amostras tratadas, decorrente da precipitação das NPs.

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente pelo método do pó, usando um difratômetro Rigaku Geiger Flex D/max-c, com monocromador de radiação CuK- α ($\lambda=1,54\text{\AA}$), localizado na Universidade de Franca. Os difratogramas foram registrados no intervalo de 5 a 80°, com passo de 0,05°/10s e com fenda de 1,5nm.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 SISTEMA VÍTREO $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-AgNO}_3$

6.1.1 Amostras Obtidas

Conforme mencionado na seção 5.1, as amostras de vidros germanatos tiveram como agentes precursores o GeO_2 , Ta_2O_5 , K_2CO_3 e AgNO_3 . A concentração de Ta_2O_5 foi de 20% (%mol), tendo em vista que os vidros dessa composição, exceto pela adição de prata, já foram estudados por membros do grupo de pesquisa em vidros da Universidade Federal de Alfenas (PIETRO *et al.*, 2015), onde verificou-se que 20% é a maior concentração de tântalo possível para vidros deste sistema, uma vez que o aumento do óxido aumenta a viscosidade, impedindo a obtenção de peças estáveis com concentrações maiores do reagente, ou seja, não o material não vitrifica em condições alcançáveis em laboratório.

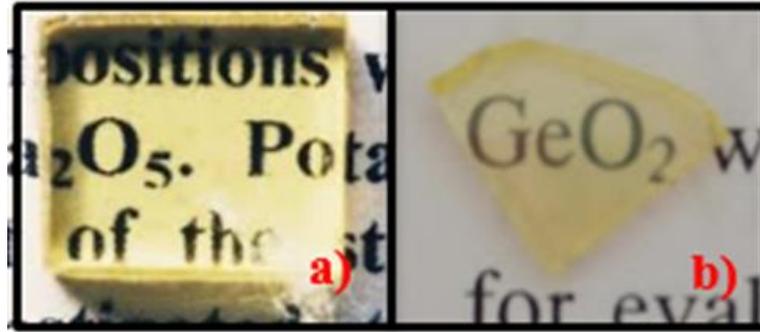
Assim sendo, propôs-se neste trabalho a modificação da composição da matriz, diminuindo-se a proporção (%mol) de GeO_2 , ao passo em que se aumentava a do AgNO_3 , a fim de estudar os efeitos decorrentes da presença de prata no material. A Tabela 1 apresenta as composições utilizadas e a Figura 13, os vidros obtidos.

Tabela 1- Composições utilizadas para a obtenção dos vidros germanatos.

Código da Amostra	Composição (%mol)
Ge-Puro	$70\text{GeO}_2\text{-}20\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0\text{AgNO}_3$
Ge-0,5Ag	$69,5\text{GeO}_2\text{-}20\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,5\text{AgNO}_3$

Fonte: Da autora.

Figura 13 - Vidros germanatos obtidos



Fonte: Da autora.

Legenda: a) Ge-Puro ($70\text{GeO}_2-20\text{Ta}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0\text{AgNO}_3$);
 b) Ge-0,5Ag ($69,5\text{GeO}_2-20\text{Ta}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,5\text{AgNO}_3$).

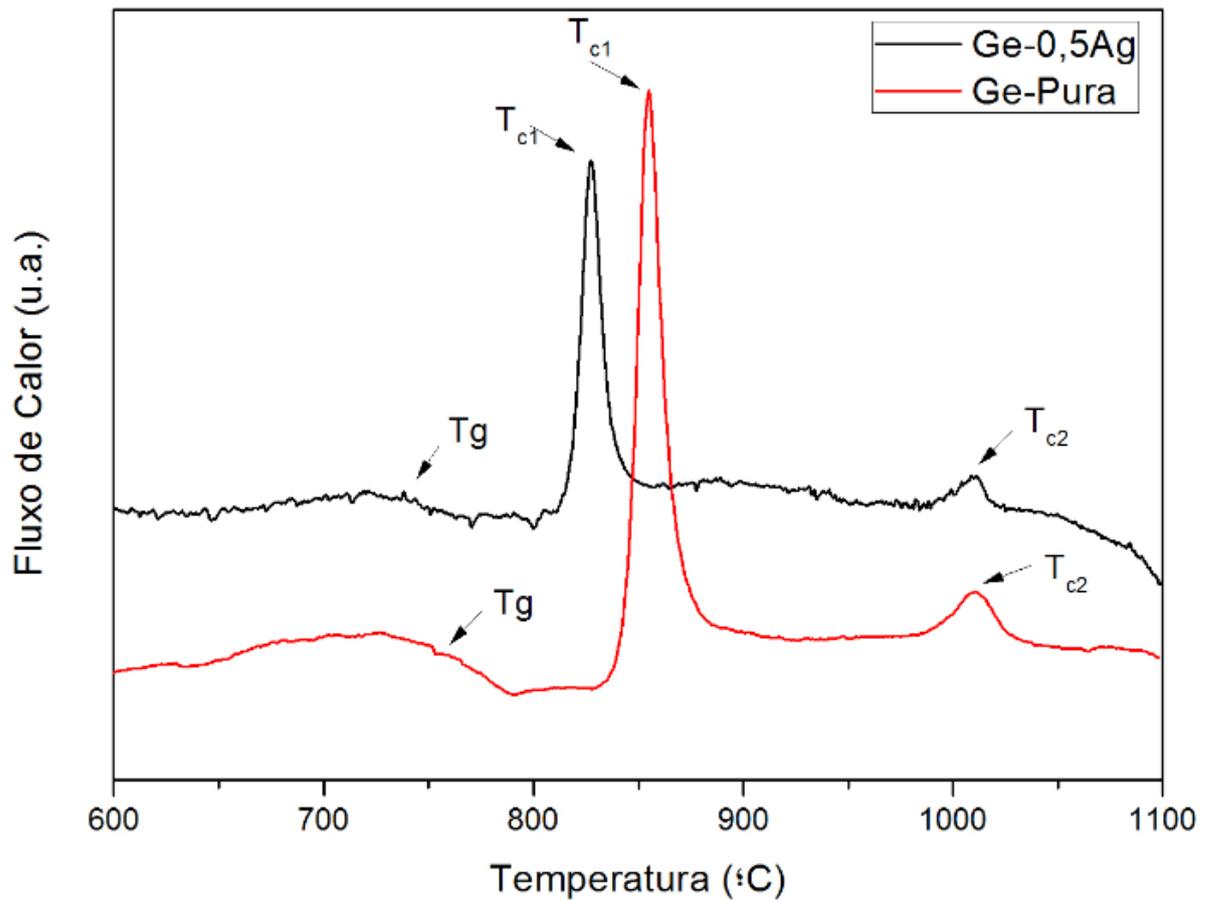
Como pode-se observar, as amostras vítreas apresentaram coloração amarelada, semelhantes entre si, concluindo-se que a adição de prata na composição não alterou de forma significativa a cor do material, fato este que era esperado, dada a pequena concentração de prata utilizada. Ademais, as amostras apresentaram transparência e homogeneidade, sendo os precursores fundidos a aproximadamente 1400°C , contudo, devido ao líquido apresentar alta viscosidade, o material foi aquecido à 1450°C por 30 minutos, garantindo maior homogeneização do fundido e facilitando no processo de conformação. Por fim, com intuito de minimizar as tensões térmicas advindas do resfriamento, as peças passaram por processo de recozimento à 500°C , por 5 horas.

6.1.2 Análise Térmica

Com objetivo de verificar-se a estabilidade térmica frente à cristalização e as temperaturas características do material, as amostras foram analisadas primeiramente por DSC, permitindo a determinação dos parâmetros de tratamento térmico, que serão descritos no item 6.1.3. Os termogramas foram analisados tanto para a amostra padrão (Ge-Puro), quanto para a amostra dopada com o sal metálico (Ge-0,5%Ag), possibilitando a comparação com os resultados obtidos no processo de precipitação das NPs. A Figura 14 apresenta os resultados

das medidas de DSC, enquanto que a Tabela 2 apresenta os valores das temperaturas características das amostras

Figura 14 - Resultados obtidos após medidas de DSC nas amostras Ge-Pura e Ge-0,5Ag



Fonte: Da autora.

Tabela 2- Temperaturas características observadas nos termogramas obtidos para as amostras Ge-Pura e Ge-0,5Ag

Amostra	T _g (°C)	T _x (°C)	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _x - T _g (°C)
Ge-Pura	753	828	853	1011	75
Ge-0,5Ag	752	808	827	1011	56

Fonte: Da autora.

Observa-se, inicialmente, que as curvas apresentadas na Figura 14 se assemelham quando são comparados os picos de cristalização apresentados, porém, se diferem de forma significativa ao analisarem-se as primeiras temperaturas de cristalização (T_{c1}) das duas amostras, apresentadas na Tabela 2. Contudo, observa-se, ainda na Tabela 2, que as temperaturas de transição vítrea apresentaram praticamente os mesmos valores, o que leva a supor que o deslocamento no primeiro pico de cristalização seja decorrente da presença de prata, que atua como agente de nucleação e faz com que a amostra cristalize em uma temperatura menor, quando comparada a uma amostra sem o metal.

Analisando-se os resultados da amostra Ge-0,5Ag, nota-se que o vidro apresentou uma faixa estreita de estabilidade térmica frente à cristalização (56°C), enquanto que para a amostra Ge-Pura, essa faixa é significativamente maior (75°C). A diminuição da estabilidade térmica do material pode ser justificada pelo deslocamento da T_x decorrente da adição do sal metálico, que favorece a nucleação da primeira fase cristalina, sendo conhecida e reportada anteriormente como sendo a fase de tantalato de potássio $\text{K}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ de tipo perovskita. Ao contrário, percebe-se que a segunda fase cristalina, de alta temperatura e devida à precipitação da fase vítrea remanescente, não sofre influência da presença de prata na composição vítrea. Esse comportamento pode ser entendido pelo fato de que os íons de prata já nuclearam a primeira fase e, portanto, se encontram nos cristalitos de $\text{K}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$.

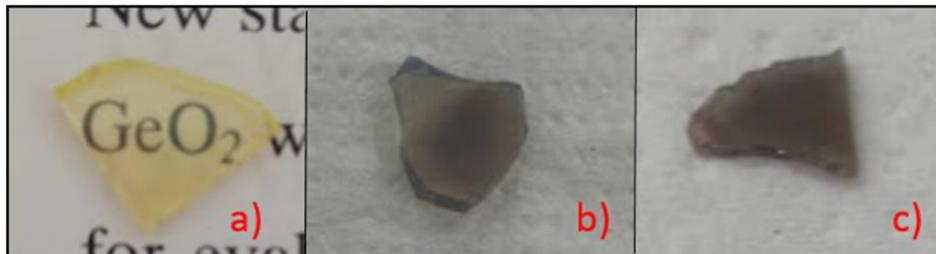
Conforme descrito na seção 5.3, a obtenção das temperaturas de transição vítrea e de início de cristalização permitiu a determinação das temperaturas a serem utilizadas nos tratamentos térmicos para a nucleação e precipitação das nanopartículas de prata na matriz vítrea. Os tratamentos térmicos foram realizados em paralelo com a técnica de espectroscopia de absorção UV-Vis, a fim de analisar a ocorrência de mudanças no espectro de absorção (decorrentes da RPS) conforme a possível precipitação das nanopartículas de Ag. Os resultados serão apresentados separadamente nos itens subsequentes.

6.1.3 Tratamento Térmico

Sabendo-se que a diferença entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de início de cristalização ($T_x - T_g$) apresentou-se bastante estreita, optou-se por tratamentos térmicos em temperaturas a 5°C acima da T_g (757°C), diminuindo-se a possibilidade de cristalização da

amostra. Para essa temperatura, foram realizados tratamentos de 30 e 60 minutos e os resultados obtidos são apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Amostras dos vidros germanato contendo prata antes e após tratamentos térmicos:

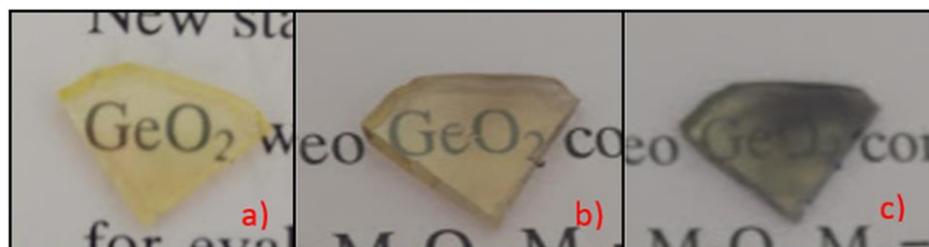


Fonte: Da autora.

Legenda: a) Ge-0,5Ag -sem tratamento térmico;
 b) Ge-0,5Ag – tratada termicamente a 757°C por 30min;
 c) Ge-0,5Ag – tratada termicamente a 757°C por 60min

Como pode-se observar, as amostras escureceram de forma significativa após a realização dos tratamentos térmicos, sendo que, para o maior tempo de tratamento, observa-se maior intensidade da coloração, considerando-se que a coloração acinzentada seja decorrente da precipitação de partículas metálicas de prata na amostra, conforme descrito no item 4.5.1. Contudo, a possibilidade de cristalização de alguma fase dentro da matriz não pode ser descartada e, como o objetivo a obtenção de resultados em que fosse possível observar o crescimento das nanopartículas sem que houvesse cristalização, optou-se, então, por diminuir em 10°C o tratamento térmico da amostra, sendo utilizada a temperatura de 747°C, ou seja, 5°C abaixo da T_g . Os resultados obtidos são apresentados na Figura 16, a seguir.

Figura 16 - Amostras dos vidros germanato contendo prata antes e após tratamentos térmicos



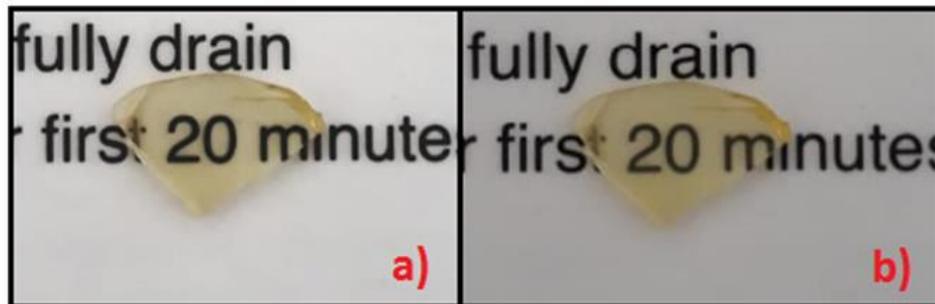
Fonte: Da autora.

Legenda: a) Ge-0,5Ag -sem tratamento térmico;
 b) Ge-0,5Ag – tratada termicamente a 747°C por 30min;
 c) Ge-0,5Ag – tratada termicamente a 747°C por 60min.

Analisando-se a Figura 16, observa-se que, apesar das alterações se mostrarem menos intensas do que as observadas nas amostras tratadas à 757°C, ocorre certa intensificação da coloração da amostra já no primeiro tratamento de 30 minutos (Figura 16-b) e escurecimento significativo no tratamento de 60 minutos (Figura 16-c), o que permite supor que, assim como nos tratamentos à 5°C acima da T_g , a mudança da coloração esteja relacionada à precipitação de prata, visto que, de fato, a redução e precipitação de agregados micrométricos de prata leva, geralmente, ao aspecto escuro do material. Contudo, ainda não é possível garantir que tal fenômeno não esteja relacionado à precipitação de outras fases. Nota-se ainda na Figura 16-c, que o escurecimento da amostra não é homogêneo e apresenta algumas regiões mais escuras, sugerindo-se que esta amostra não apresenta boa homogeneidade nas condições de preparação utilizadas, apesar de ter-se considerado o contrário no processo de obtenção das amostras, devido aos resultados já conhecidos para este sistema vítreo sem a adição de prata.

Com base nos resultados apresentados, foi realizado tratamento térmico à 757°C por 60 minutos na amostra sem prata (Ge-Pura) com intuito de possibilitar a comparação entre os resultados advindos dos tratamentos térmicos. A Figura 17 apresenta imagens dessa amostra antes e depois do processo.

Figura 17 - Amostras dos vidros germanato sem prata antes e após tratamentos térmicos



Fonte: Da autora.

Legenda: a) Ge-Pura sem tratamento térmico;

b) Ge-Pura tratada termicamente a 757°C por 60 min.

Nota-se que, na amostra sem adição de prata, não houveram mudanças significativas na coloração, o que era esperado, visto que, abaixo da T_x , as amostras não devem apresentar mudanças em suas estruturas decorrentes do tratamento térmico. Assim, as possibilidades mencionadas a respeito da precipitação de prata nos tratamentos da amostra Ge-0,5Ag tornam-

se mais relevantes e as análises de absorção no UV-Vis e DRX possibilitam a avaliação de tais perspectivas.

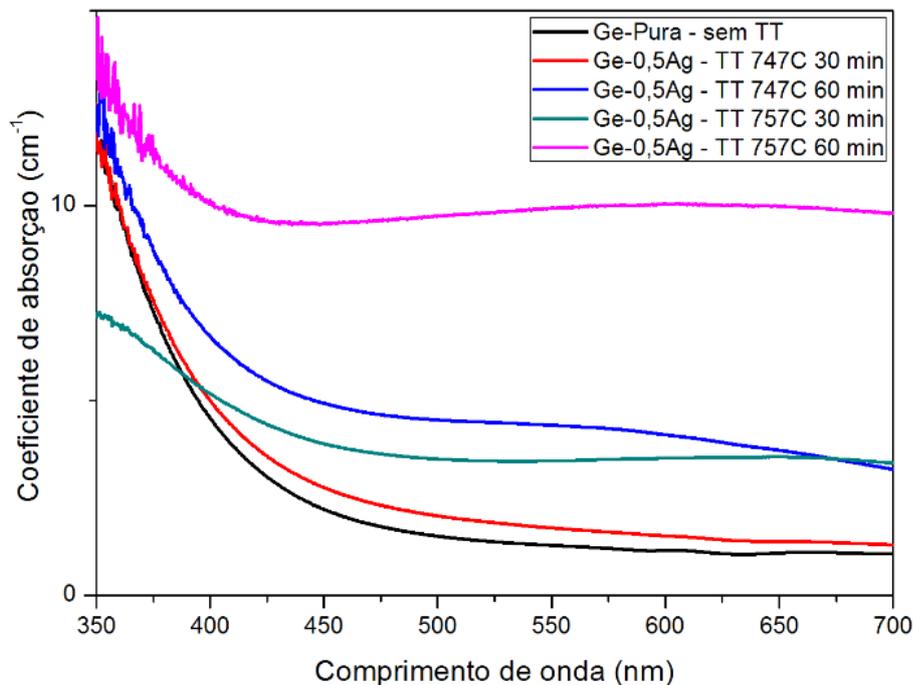
6.1.4 Espectroscopia de Absorção UV-Vis

A técnica de espectroscopia de absorção no UV-Vis foi utilizada com o propósito de identificar a presença das nanopartículas metálicas nas amostras tratadas através do aparecimento de uma banda na região do visível, decorrente da ressonância de plasmons, citada nos itens anteriores.

Conforme descrito no item 5.4, a realização da espectroscopia de absorção óptica atende a Lei de Beer (Equação 1), sendo, portanto, necessária a normalização da absorbância medida, pela espessura das amostras, a fim de possibilitar a comparação entre os resultados.

Os espectros obtidos para a amostra com 0,5% de Ag, tratada termicamente e após normalização são apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Espectros UV-Vis obtidos para as amostras de vidros germanatos com 0,5% de prata antes e após os tratamentos térmicos realizados.



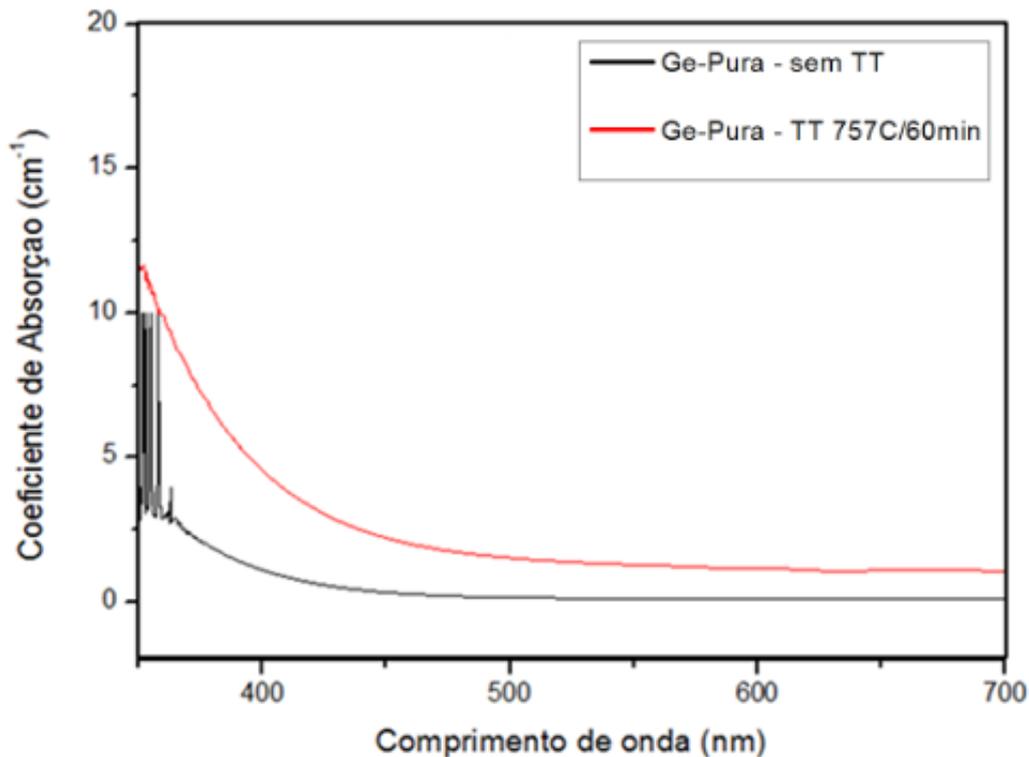
Fonte: Da autora.

A Figura 18 mostra que não há uma banda bem definida em nenhum dos espectros apresentados. Entretanto, observa-se que o espectro de absorção da amostra tratada a 747°C por 60 minutos apresenta uma pequena irregularidade entre 510 e 620nm, o que a difere das demais e pode sugerir a ocorrência do efeito de RPS das NPs de prata, porém com tamanhos considerados grandes, que fazem com que a banda fique mais alargada, conforme descrito na literatura. De maneira geral, pode-se notar que os tratamentos térmicos resultam em perda de transparência com aumento da absorbância entre 400 e 700nm. Considera-se que essa absorção intensa pode ser devida à presença de agregados maiores de prata metálica, os quais não apresentam efeito de RSP. Para essa amostra, foi realizada medida de DRX com intuito de verificar a presença de prata metálica na amostra ou ainda a formação de alguma fase, influenciada pela presença do metal.

Dois pontos importantes a serem considerados a respeito dos resultados são o tempo de tratamento térmico e a proporção de prata utilizada na produção das amostras. Uma possibilidade com relação ao tempo de tratamento está no fato de que este foi iniciado em um patamar relativamente alto (observado após verificação dos efeitos causados na coloração da amostra), o que pode ter influenciado negativamente no crescimento das nanopartículas, havendo possibilidade de obtenção de resultados mais eficazes a partir da diminuição do tempo de tratamento, juntamente com a variação da temperatura. A respeito da concentração de prata utilizada no preparo das amostras, diferentes concentrações de prata talvez aumentem as chances de migração e precipitação das nanopartículas na matriz vítrea, dado que, para a concentração de 0,5%, a migração e cristalização das nanopartículas de prata não ocorreu na maneira esperada.

Além do que já foi mencionado, foram realizadas medidas de absorção UV-Vis na amostra sem prata – tanto com a realização do tratamento térmico, quanto sem -, o que permite dizer que as alterações observadas são decorrentes da presença de prata, mesmo que isso esteja relacionado apenas com a cristalização de alguma fase, favorecida pela presença do sal metálico, que pode atuar como agente nucleante. Tal afirmação é feita, visto que não ocorrem alterações significativas entre os espectros obtidos (como o aparecimento de bandas, por exemplo), além de um leve aumento do coeficiente de absorção da amostra, conforme mostra a Figura 19.

Figura 19 - Espectros de absorção no UV-Vis obtidos para amostra Ge-Pura antes e depois dos tratamentos térmicos



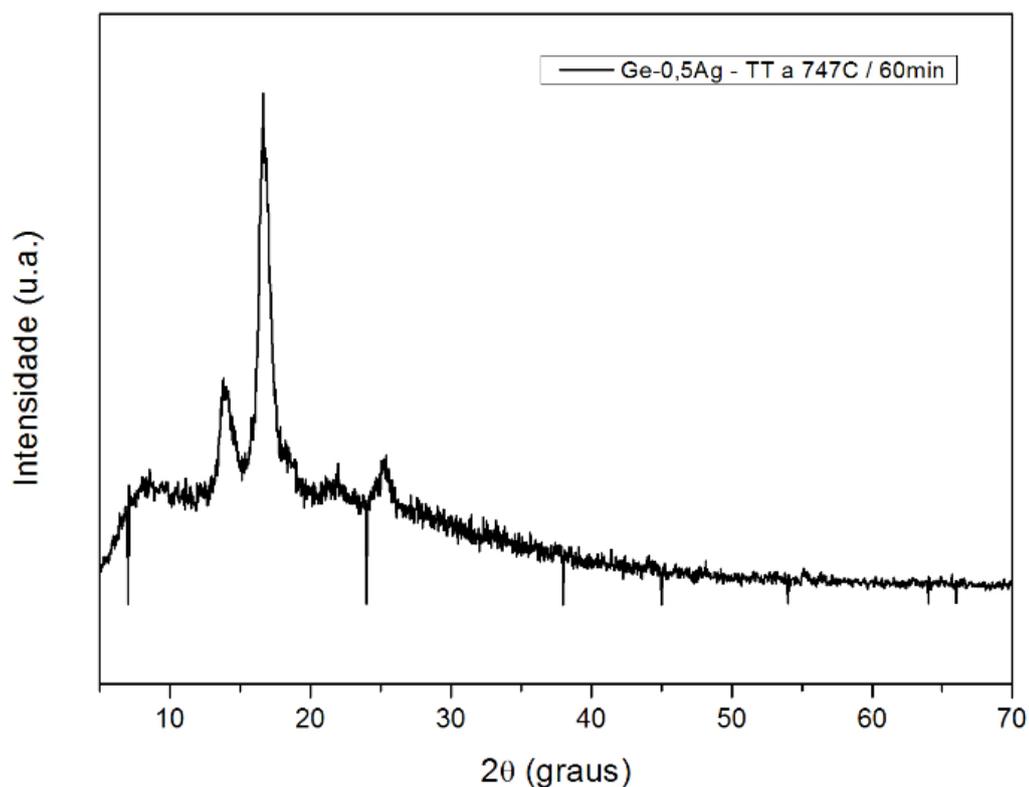
Fonte: Da autora.

Finalmente, outro parâmetro deve ser levado em consideração. A observação de escurecimento, bem como o caráter inhomogêneo das amostras, sugerem que as condições de síntese não permitiram dissolução adequada dos íons Ag^+ na matriz de germanato de tântalo. A baixa solubilidade de Ag^+ em germanatos já é conhecida e descrita na literatura. Portanto, pode-se supor que, na amostra sintetizada com 0,5% de prata, algumas regiões concentram maior quantidade de íons prata, estando, portanto, esses íons relativamente próximos e, durante o tratamento térmico, essas regiões ricas em prata promovem a precipitação de agregados em escala micrométrica. Desse modo, a homogeneidade da amostra e adequada dissolução da prata no vidro parece ser um ponto central na resolução dos problemas encontrados. A maior homogeneização dos materiais de partida com trituração mais longa ou uso de moinho de bolas, bem como maiores tempos de fusão, podem levar à obtenção de materiais mais homogêneos em relação a distribuição de prata.

6.1.5 Difração de Raios-X

Além das análises de absorção no UV-Vis, foram realizadas medidas de Difração de Raios-X, com objetivo de verificar a presença de prata metálica ou eventualmente outras fases cristalinas nas amostras tratadas. Das amostras de vidros contendo óxido de germânio, selecionou-se a amostra Ge-0,5Ag tratada a 747°C por 60 min, para as medidas de DRX, a fim de observar possíveis efeitos de cristalização na matriz vítrea causados pelo tratamento térmico. A Figura 20 apresenta o resultado obtido.

Figura 20 – Difratoograma obtido após análise de DRX da amostra Ge-0,5Ag tratada termicamente a 747°C por 60min



Fonte: Da autora.

Analisando-se a Figura 20, observa-se que, mesmo após o tratamento, a amostra não perdeu todo seu alo amorfo, ou seja, não cristalizou totalmente, contudo, os picos que aparecem no início do gráfico mostram que houve precipitação de alguma fase na matriz, decorrente do tratamento térmico. Assim, utilizou-se o banco de dados do programa *SearchMatch* para identificar a possível fase presente. Porém, apesar da ampla investigação, não foram

encontrados difratogramas que representem a fase formada na amostra. De fato, nenhuma fase cristalina contendo germânio e/ou tântalo e/ou potássio e/ou prata e/ou oxigênio exibiu picos de difração correspondentes aos padrões detectados na amostra. Deste modo, é possível dizer que a presença da prata na matriz vítrea influenciou a precipitação da fase, visto que na amostra sem prata o fenômeno não ocorre, porém não se sabe de qual fase se trata. Ademais, comparando-se o resultado com a análise de DSC realizada na seção 6.1.2, percebe-se que as fases formadas não eram previstas, ou seja, para tratamento térmico realizado com temperatura a partir da T_x , as fases formadas seriam diferentes, conforme mencionado no item 6.1.2.

Tendo isso em vista, conclui-se que, possivelmente, partículas de prata metálica podem estar presentes na amostra, mesmo que estas não apareçam no difratograma devido à baixa concentração. Tais afirmações são possíveis, levando-se em conta o aparecimento de uma banda alargada no gráfico de UV-Vis ilustrado na Figura 18 e também o fato de que a amostra sem prata não apresentou modificação visível (alteração na coloração) após tratamento térmico nos mesmos parâmetros da amostra com prata ou alteração no espectro de absorção.

A partir dos resultados obtidos, pode-se dizer que existe a possibilidade de obtenção de resultados mais precisos a respeito da precipitação das nanopartículas com o ajuste dos parâmetros de tratamento térmico (tempo e temperatura), aumento da concentração de AgNO_3 na composição da matriz, ou ainda com maior tempo de maceração e fusão dos reagentes para obtenção de uma amostra ainda mais homogênea.

6.2 SISTEMA VÍTREO $\text{TeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-AgNO}_3$

6.2.1 Amostras Obtidas

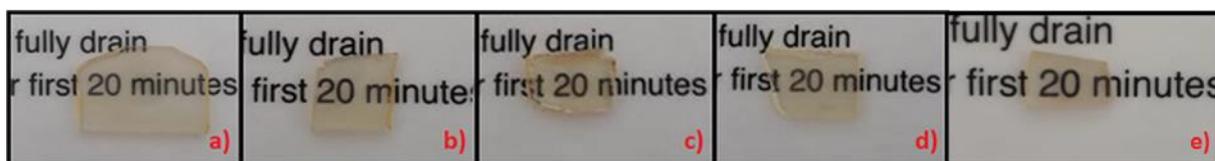
Os agentes precursores para a obtenção dos vidros teluritos foram TeO_2 , Ta_2O_5 e AgNO_3 . Assim como nos vidros germanatos, a proposta se deu em modificar a composição da matriz, diminuindo-se a concentração molar do TeO_2 , aumentando-se a concentração do AgNO_3 , a fim de estudar os efeitos decorrentes da presença de prata iônica ou metálica no material. A Tabela 3 apresenta as concentrações (% mol) utilizadas para cada um dos reagentes e a Figura 21, os vidros obtidos.

Tabela 3 - Composições utilizadas para obtenção das amostras de vidros Teluritos

Código da Amostra	Composição (%mol)
Te-Pura	$80\text{TeO}_2 - 20(0,5.\text{Ta}_2\text{O}_5) - 0\text{AgNO}_3$
Te-0,5Ag	$79,5\text{TeO}_2 - 20(0,5.\text{Ta}_2\text{O}_5) - 0,5\text{AgNO}_3$
Te-1,0Ag	$79\text{TeO}_2 - 20(0,5.\text{Ta}_2\text{O}_5) - 1\text{AgNO}_3$
Te-3,0Ag	$77\text{TeO}_2 - 20(0,5.\text{Ta}_2\text{O}_5) - 3\text{AgNO}_3$
Te-5,0Ag	$75\text{TeO}_2 - 20(0,5.\text{Ta}_2\text{O}_5) - 5\text{AgNO}_3$

Fonte: Da autora.

Figura 21 - Vidros Teluritos Obtidos



Fonte: Da autora.

Legenda: a) Te-Pura ($80\text{TeO}_2 - 20(0,5.\text{Ta}_2\text{O}_5) - 0\text{AgNO}_3$);
 b) Te-0,5Ag ($79,5\text{TeO}_2 - 20(0,5.\text{Ta}_2\text{O}_5) - 0,5\text{AgNO}_3$);
 c) Te-1,0Ag ($79\text{TeO}_2 - 20(0,5.\text{Ta}_2\text{O}_5) - 1\text{AgNO}_3$);
 d) Te-3,0Ag ($77\text{TeO}_2 - 20(0,5.\text{Ta}_2\text{O}_5) - 3\text{AgNO}_3$);
 e) Te-5,0Ag ($75\text{TeO}_2 - 20(0,5.\text{Ta}_2\text{O}_5) - 5\text{AgNO}_3$).

Dadas as imagens dos vidros obtidos (Figura 21), verifica-se que todos apresentaram coloração amarelada, semelhantes entre si, além de transparência e homogeneidade, concluindo-se que, assim como nos vidros germanatos, a adição de prata na composição não alterou de forma significativa a coloração do material. Esse aspecto sugere também que não há agregados de prata metálica ou iônica formados durante a síntese, mas átomos ou íons de prata dispersos na matriz vítrea.

Todas as amostras apresentaram ponto de fusão de aproximadamente 900°C . Assim, o material foi aquecido à 950°C por 10 minutos, a fim de garantir fusão completa de todos os reagentes e um líquido homogêneo.

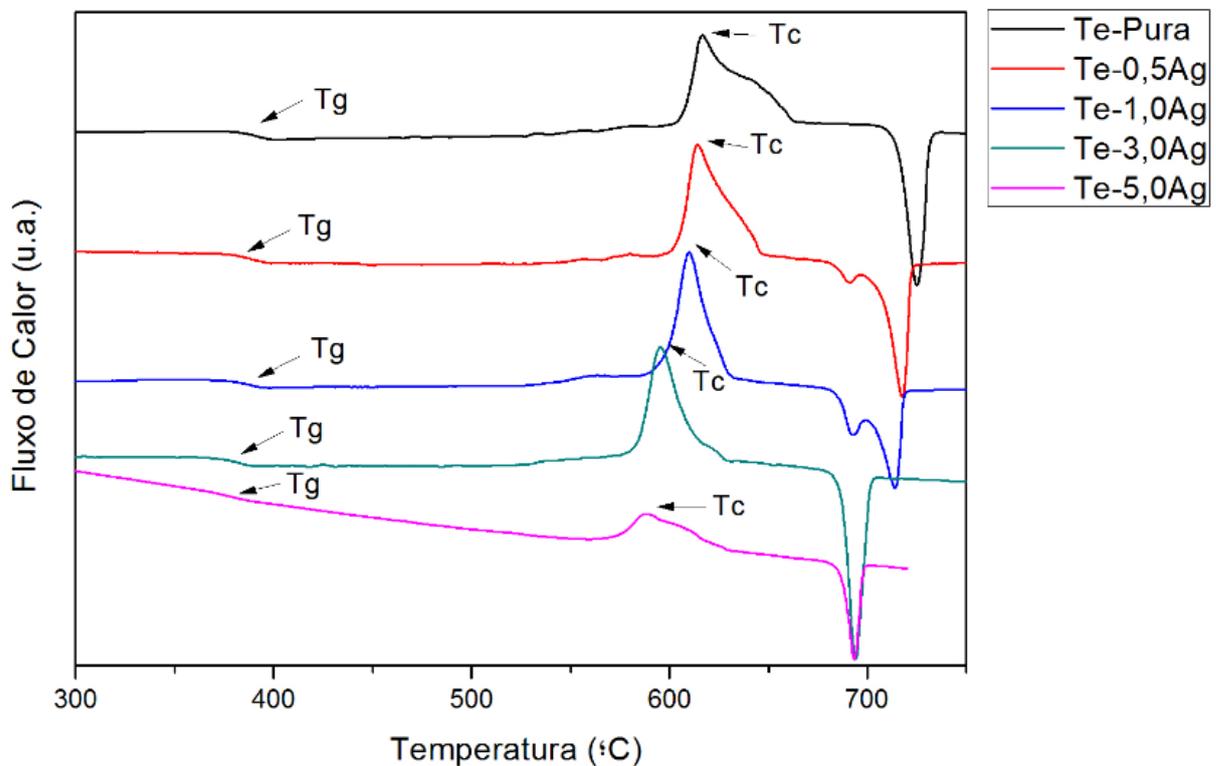
Por fim, com intuito de minimizar as tensões térmicas advindas do resfriamento, as peças passaram por processo de recozimento à 350°C , por 12 horas.

6.2.2 Análise Térmica

Assim como para os vidros germanatos, a análise térmica para os vidros teluritos teve como objetivo a verificação da estabilidade térmica e das temperaturas características do material, permitindo a determinação dos parâmetros de tratamento térmico, que serão descritos no item 6.3. Foram analisados os termogramas tanto para a amostra padrão (Te-Pura), quanto para as amostras dopadas com o sal metálico (Te-0,5Ag, Te-1,0Ag, Te-3,0Ag e Te-5,0Ag), a fim de possibilitar comparação com os resultados obtidos no processo de precipitação das NPs e também a influência na mudança (ou não) da cristalização dos vidros obtidos

A Figura 22 mostra os termogramas obtidos para as amostras de acordo com a concentração de Ag utilizada, enquanto que a Tabela 4 apresenta as temperaturas características de cada uma delas.

Figura 22- Medidas de DSC para os sistemas vítreos de Teluritos (Te-Pura, Te-0,5Ag, Te-1,0Ag, Te-3,0Ag e Te-5,0Ag)



Fonte: Da autora.

Tabela 4 - Temperaturas características observadas nos termogramas obtidos para as amostras Te-Pura, Te-0,5Ag, Te-1,0Ag, Te-3,0Ag e Te-5,0Ag.

Amostra	T_g (°C)	T_x (°C)	T_{c1} (°C)	T_x- T_g (°C)
Te-Pura	392	600	617	208
Te-0,5Ag	388	598	614	210
Te-1,0Ag	389	586	609	197
Te-3,0Ag	383	576	596	193
Te-5,0Ag	378	565	588	187

Fonte: Da Autora.

Analisando-se os resultados obtidos, nota-se que os vidros apresentaram uma diferença significativa entre T_g e T_x , permitindo-se dizer que há boa estabilidade térmica frente à cristalização nos vidros preparados. Contudo, conforme mostrado na Tabela 4, percebe-se diminuição das temperaturas características à medida que a concentração de prata aumenta, principalmente quando ao comparar-se os resultados entre os extremos da tabela (Te-Pura e Te-5,0Ag). Este resultado também pode ser observado pelo deslocamento da T_g , T_x e T_c , nas curvas apresentadas na Figura 22.

A diminuição da T_g pode ser associada à incorporação de prata na matriz vítrea, a qual se comporta como modificador de rede com formação de ligações terminais. A menor conectividade da rede formada resulta em menores valores de transição vítrea. Em relação ao deslocamento do evento de cristalização para menores temperaturas com maiores concentrações de prata, esse comportamento pode ser entendido como um efeito nucleador dos íons de prata na matriz vítrea, favorecendo a precipitação da fase cristalina referente ao evento exotérmico observado. Cabe ainda ressaltar que o formato assimétrico do evento de cristalização sugere a ocorrência de ao menos dois eventos distintos, levando à precipitação de duas fases cristalinas. Finalmente, eventos endotérmicos atribuídos à fusão de fases cristalinas precipitadas podem ser observados acima de 650°C. Para a amostra sem prata, apenas um evento endotérmico é detectado em 710°C. Entretanto, com adição de prata um segundo evento de fusão ocorre em menor temperatura (680°C) enquanto a fusão inicialmente observada desloca para menores temperaturas. A intensidade do evento de baixa temperatura aumenta com o teor de prata enquanto o evento de alta temperatura desaparece para concentrações de 3 e 5% de $AgNO_3$. Pode-se inferir que a presença de prata na amostra leva à precipitação de uma fase

crystalina distinta ausente da amostra sem prata. Por outro lado, a precipitação dessa fase de baixa temperatura devido à prata leva ao desaparecimento da fase de alta temperatura.

Após essa análise, foram realizados diferentes tratamentos térmicos nas amostras de teluritos apresentadas, tanto para a verificação da precipitação das nanopartículas de prata, bem como para a exploração da influência do metal nos efeitos de cristalização do material.

6.2.3 Tratamento Térmico

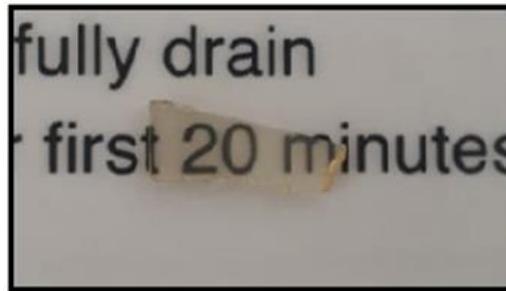
Como os vidros Teluritos apresentaram faixa entre T_g e T_x mais ampla, optou-se por realizar os tratamentos térmicos à uma temperatura de 10°C acima da T_g , com intervalos de tempo de 15 e/ou 360 minutos, a fim de verificar o comportamento das amostras no que diz respeito à precipitação de nanopartículas de prata. Além disso, foi realizado tratamentos térmicos à 640°C (temperatura acima da T_c) nas amostras sem prata e com 3,0% de prata, a fim de avaliar a influência do metal no processo de cristalização da matriz. A tabela 6 apresenta os parâmetros utilizados para o tratamento térmico das amostras e as Figura de 23 a 27 apresentam as amostras após os tratamentos.

Tabela 5 - Parâmetros de tratamento térmico para as amostras Te-Pura, Te0,5Ag, Te-1,0Ag, Te-3,0Ag e Te-5,0Ag

Amostra	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo (min)
Te-Pura	402	360
Te-0,5Ag	398	15 e 360
Te-1,0Ag	399	360
Te-3,0Ag	394	15 e 360
Te-5,0Ag	388	360
Te-Pura e Te-3,0Ag	640	60

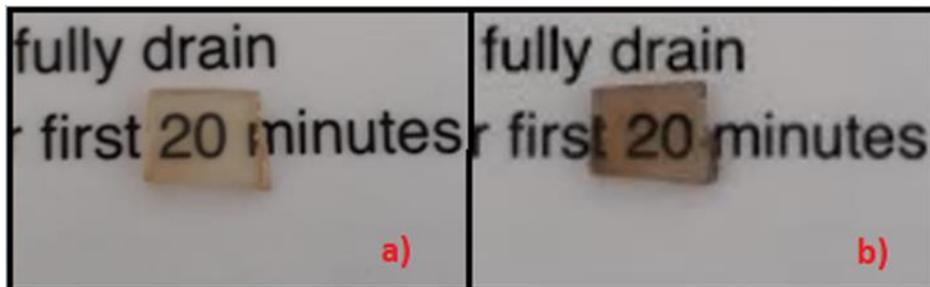
Fonte: Da autora.

Figura 23 – Amostra Te-Pura tratada termicamente a 402°C por 360 min.



Fonte: Da autora.

Figura 24 – Amostras de vidros teluritos contendo 0,5% de Ag após tratamentos térmicos



Fonte: Da autora.

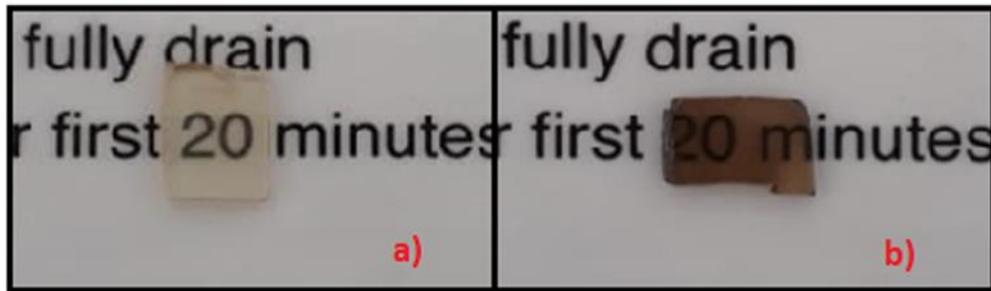
Legenda: a) Te-0,5Ag tratada termicamente a 398°C por 15min;
b) Te-0,5Ag tratada termicamente a 398°C por 360 min.

Figura 25 - Amostra Te-1,0Ag tratada termicamente a 399°C por 360 min.



Fonte: Da autora.

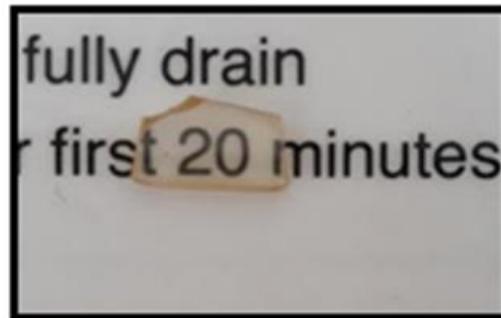
Figura 26 - Amostras de vidros teluritos contendo 3,0% de Ag após tratamentos térmicos



Fonte: Da autora.

Legenda: a) Te-3,0Ag tratada termicamente a 394°C por 15min;
b) Te-3,0Ag tratada termicamente a 394°C por 360 min.

Figura 27 - Amostra Te-5,0Ag tratada termicamente a 388°C por 360 min.



Fonte: Da autora.

Nas Figuras 24, 25 e 26, nota-se que as amostras Te-0,5Ag, Te-1,0Ag e Te-3,0Ag escurecem de forma significativa, principalmente nos tratamentos realizados por 360min, e que, quanto maior a concentração de prata, mais expressiva a diferença da coloração perante as amostras sem tratamento. No entanto, na amostra sem prata não há mudança na coloração, conforme visto na Figura 23, concluindo-se que o efeito está diretamente relacionado com a presença do metal (ou do sal metálico) na matriz vítrea. Contudo, a amostra Te-5,0Ag, que contém a maior concentração de prata, também não apresentou nenhuma alteração na coloração após o tratamento térmico (Figura 27). Assim, realizou-se novo tratamento aumentando-se a temperatura em 20°C, por mais 6 horas. O resultado obtido é mostrado na Figura 28, onde é possível observar que não houve nenhuma mudança no resultado, quando comparado ao da Figura 27.

Figura 28 - Amostra Te-5,0Ag tratada termicamente a 408°C por 360 min.



Fonte: Da autora.

Diferentemente das amostras de germanatos, o escurecimento dos vidros de óxido de telúrio se deu de forma homogênea, podendo ser decorrente da presença de partículas de prata de tamanhos micrométricos na amostra. A respeito da amostra Te-5,0Ag, que não apresentou alterações na coloração mesmo após tratamento térmico com temperatura mais elevada, supõe-se que este efeito seja advindo da maior homogeneização dos reagentes no processo de maceração. Assim, tratamentos com maiores tempos e/ou temperaturas podem gerar resultados positivos no processo de precipitação das NPs de prata. Esse resultado reforça a hipótese de o escurecimento dos vidros estar relacionado com agregados de prata devido as inhomogeneidades da amostra inicial.

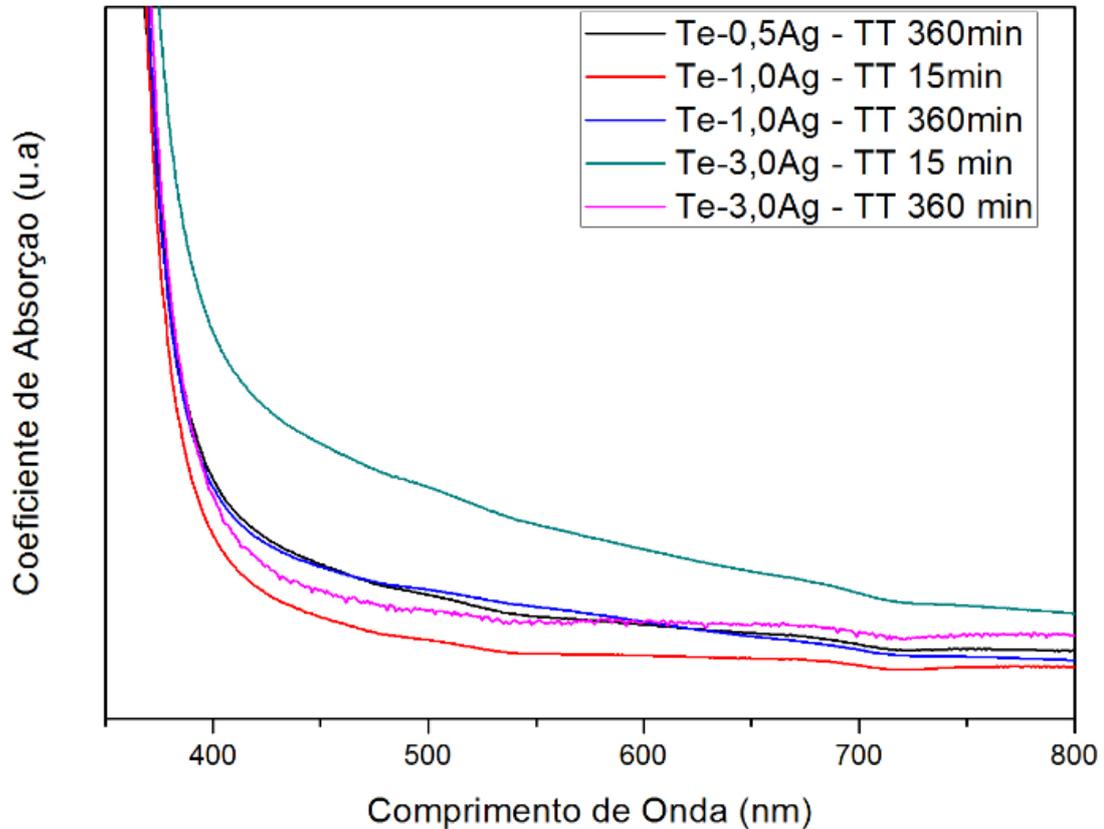
Dadas as considerações mencionadas, foram realizadas medidas de UV-Vis e DRX, com intuito de reafirmar ou não tais perspectivas.

6.2.4 Espectroscopia de Absorção UV-Vis

A técnica de espectroscopia de absorção no UV-Vis foi utilizada com o propósito de identificar a presença das nanopartículas metálicas nas amostras tratadas através do aparecimento de uma banda na região do visível, decorrente da ressonância de plasmons, citada nos itens anteriores. Foi realizada a normalização da absorbância medida, pela espessura das amostras, a fim de possibilitar a comparação entre os resultados.

Os espectros de absorção das amostras Te-0,5Ag, Te-1,0Ag, e Te-3,0Ag são apresentados nas Figuras 29, a seguir:

Figura 29 - Espectros de absorção no UV-Vis obtidos para amostras Te-0,5Ag, Te-1,0Ag, e Te-3,0Ag após realização dos tratamentos térmicos

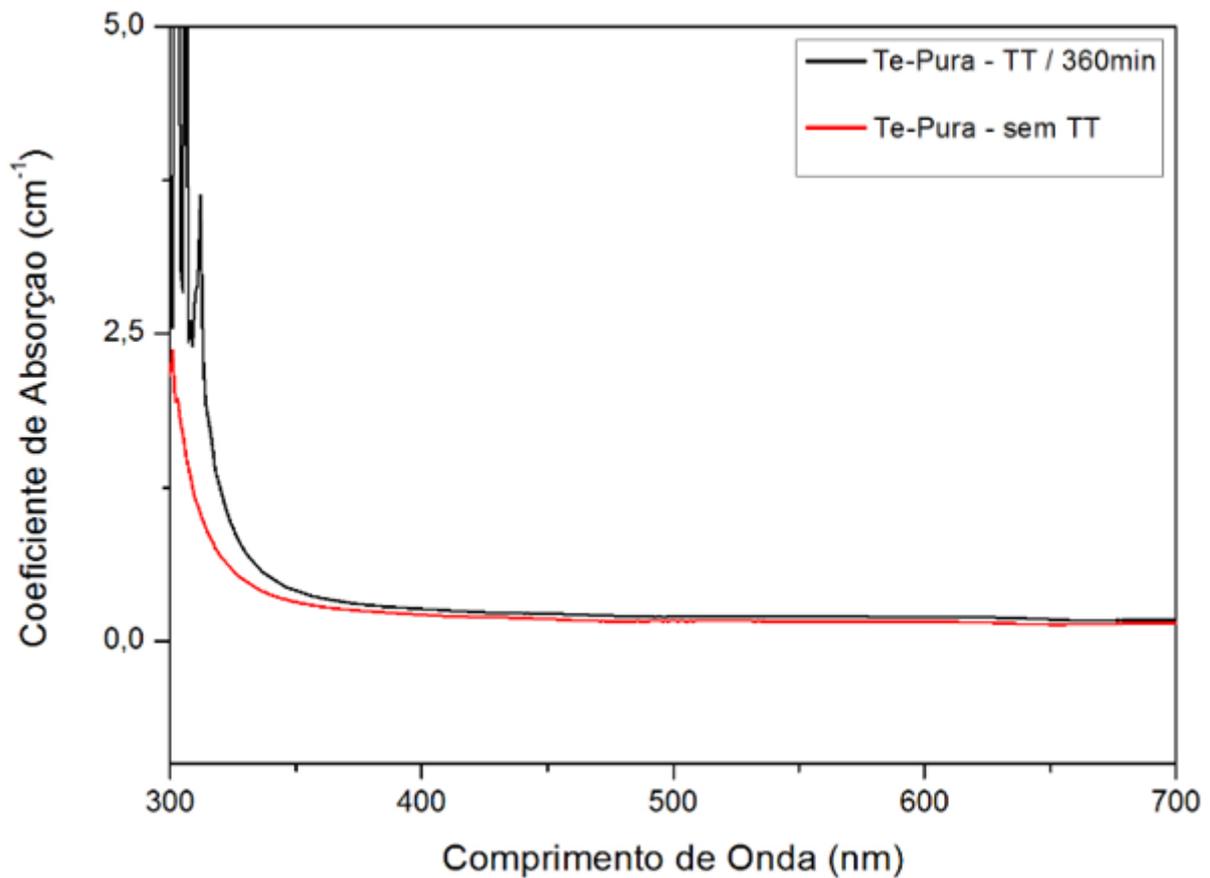


Fonte: Da autora.

Os espectros da Figura 29 mostram que, além do aumento no coeficiente de absorção (dado o escurecimento da amostra após tratamento térmico), não existem alterações consideráveis nas curvas de absorção, o que leva a crer que o escurecimento seja resultado da oxidação do sal metálico, sem formação de fases cristalinas na amostra.

A caráter de comparação, foram realizadas as medidas de UV-Vis na amostra sem prata (Te-Pura). Os resultados estão ilustrados na Figura 30, em que observa-se que não há alteração significativa entre os espectros de absorção da amostra antes e depois do tratamento térmico, como já era esperado, visto que, conforme já mencionado anteriormente, em temperaturas acima da T_g e longe da T_x , o tratamento térmico não deve influenciar na estrutura da amostra e mecanismos de cristalização.

Figura 30 - Espectros de absorção UV-Vis obtidos para a amostra de telurito sem prata antes e após tratamento térmico

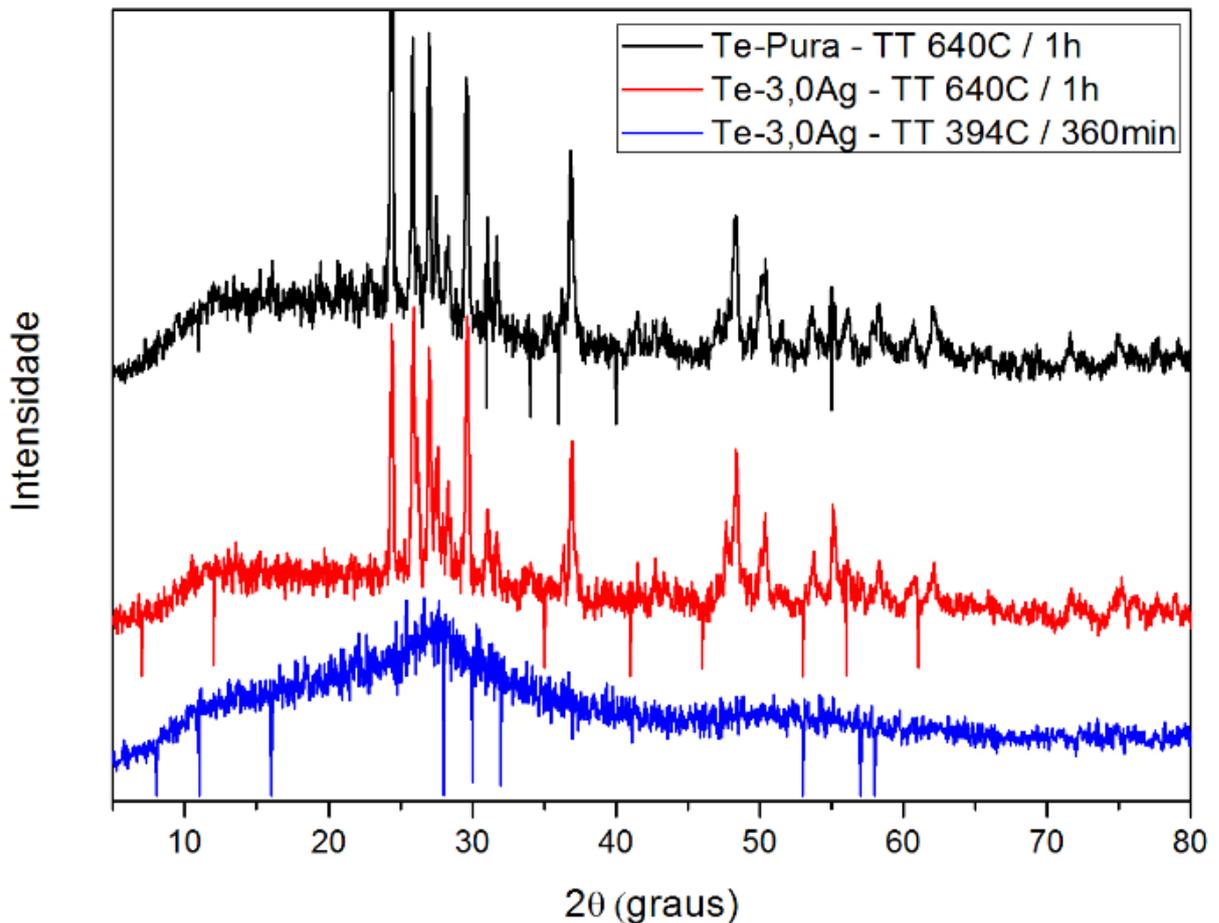


Fonte: Da autora.

6.2.5 Difração de Raios-X

Além das análises de absorção no UV-Vis, foram realizadas medidas de Difração de Raios-X, com objetivo de verificar a presença de prata metálica nas amostras tratadas assim como a influência da prata nos mecanismos de cristalização dos vidros. Para o sistema de vidros teluritos, foram realizadas análises de DRX nas amostras sem prata (Te-Pura) e com 3,0% de prata (Te-3,0Ag) tratadas termicamente à 640°C (acima do evento de cristalização) por 60 minutos e também na amostra T4, tratada a 10°C acima da T_g por 360 minutos. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 31.

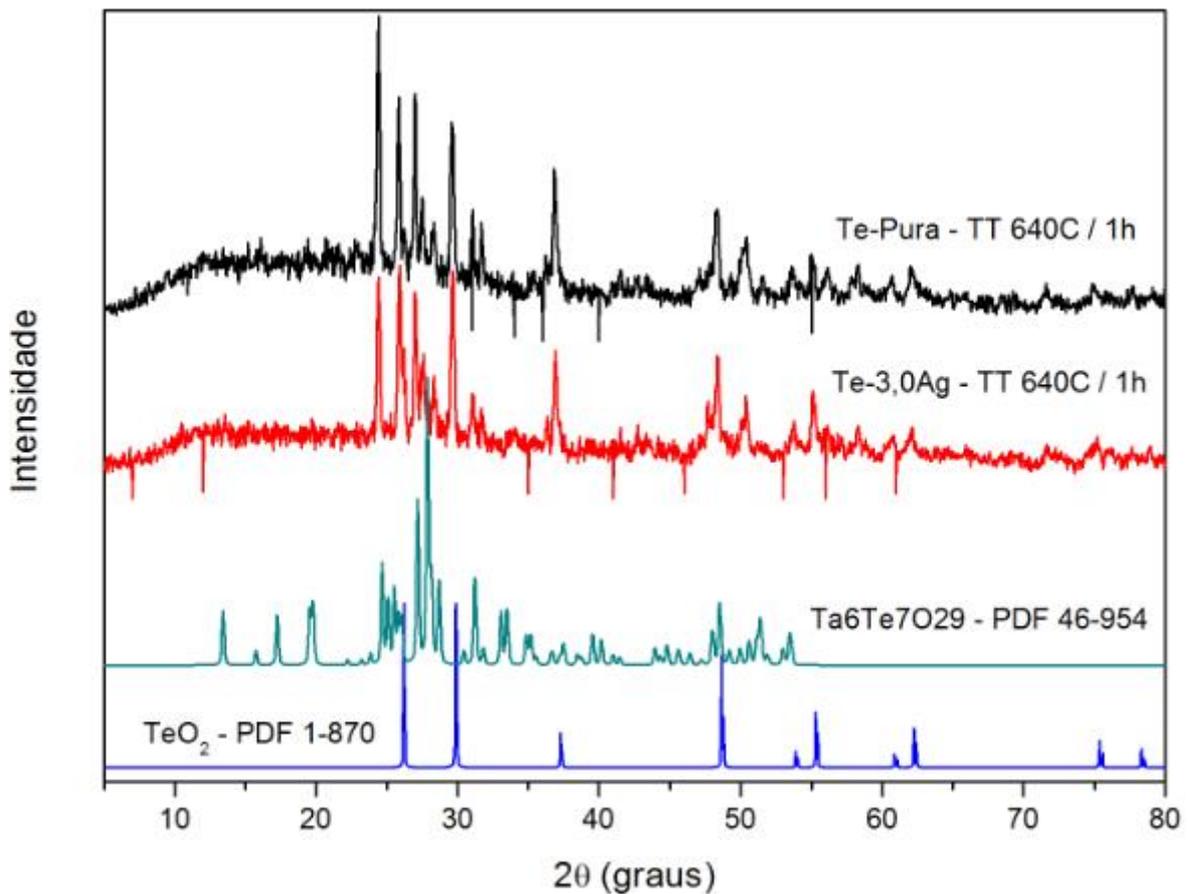
Figura 31 – Difratomogramas obtidos após análises de DRX realizadas nas amostras Te-Pura e Te-3,0Ag tratadas termicamente a 640°C por 60min e para a amostra Te-3,0Ag tratada termicamente a 394°C por 360min.



Fonte: Da autora.

Analisando-se o difratograma da amostra Te-3,0Ag tratada acima da T_g , é possível observar o halo característico de materiais amorfos em todo o difratograma, sem evidência de nenhuma fase cristalina formada, conforme já sugerido na seção 6.2.3. Também não foi possível identificar a presença de prata metálica através do difratograma. Observa-se também que as amostras sem e com 3,0% de prata não apresentaram diferença alguma após o tratamento térmico acima da T_c , verificando-se que os difratogramas praticamente se sobrepõem, concluindo-se que as fases cristalinas formadas são as mesmas e não dependem do teor de prata. A Figura 32 apresenta os difratogramas com o comparativo das fases a elas atribuídas, utilizando o banco de dados do programa *Search Match*.

Figura 32 - Difratoograma comparativo para atribuição das fases formadas nas amostras Te-Pura e Te-3,0Ag após tratamento térmico a 640°C por 60min



Fonte: Da autora.

Conforme ilustrado na Figura 32, as fases atribuídas para as amostras após tratamento térmico acima da T_c são: o óxido de telúrio (TeO_2 – PDF 1-870) e $\text{Ta}_6\text{Te}_7\text{O}_{29}$ (PDF 46-954).

A presença de duas fases é esperada, dados os termogramas apresentados na Figura 18, em que é possível observar assimetrias nos picos que representam cristalização da amostra, sugerindo formação de duas ou mais fases distintas. Entretanto, não é possível dizer que a prata influenciou no mecanismo de cristalização das amostras, visto que as fases atribuídas são as mesmas e os tratamentos térmicos foram realizados em temperaturas iguais.

7 CONCLUSÃO

Amostras vítreas transparentes de germanatos e teluritos de tântalo dopadas com íons prata foram preparadas pelo método de fusão-choque térmico. A influência da presença de prata nas propriedades térmicas foi investigada por DSC e mostrou que a incorporação de prata na matriz vítrea favorece a precipitação de fases cristalinas em menores temperaturas. Tratamentos térmicos em temperaturas estabelecidas a partir das análises térmicas foram realizados com intuito de avaliar a possibilidade de precipitação de prata metálica e cristalização de fases de óxidos.

Em relação aos vidros germanatos, a coloração acinzentada apresentada pela amostra Ge-0,5Ag após tratamento térmico sugere que tenha ocorrido algum evento proveniente da presença do metal, visto que para as amostras sem a prata, a coloração se manteve praticamente a mesma. Isso pôde ser comprovado após análise de DRX, em que foi identificada a presença de uma fase ainda não identificada. As análises de UV-Vis não apresentaram bandas nos espectros obtidos, exceto pela amostra contendo 0,5% de prata tratada a 747°C por 60 min, que apresentou uma banda alargada, porém muito sutil que, juntamente com o fato de ter se formado uma fase na amostra, leva à sugestão de que exista a presença de nanopartículas de Ag precipitadas na matriz, ainda que com tamanhos maiores do que os esperados.

Nos vidros teluritos, o escurecimento das amostras após o tratamento térmico se deu de forma homogênea, mantendo o caráter amorfo da amostra. Assim, o fenômeno pode estar relacionado à precipitação de agregados maiores de prata na amostra (que não são nanométricos) e, por este motivo, não apresentam RPS. Através das análises de DRX, foi possível verificar que a prata não influenciou no processo de cristalização do material, visto que, tanto para a amostra com prata, quanto para a amostra sem prata, os difratogramas obtidos foram idênticos, característicos da formação de fase oriunda da matriz vítrea. Além disso, os difratogramas também não apresentam indícios de prata metálica nas amostras.

Dados os resultados e as observações apresentadas, conclui-se que não é possível afirmar que tenha ocorrido a precipitação de prata em nenhum dos sistemas vítreos, mesmo que de partículas grandes (cristais). Contudo, foram obtidos resultados promissores para a amostra de germanato contendo prata que, apesar de não serem conclusivos, permitem dizer que a composição utilizada tem potencial para a precipitação das NPs a partir do aprimoramento dos parâmetros de tratamento térmico. Especialmente, foi identificado que uma maior homogeneidade final da amostra é essencial e pode ser alcançada por melhor homogeneização

e tempos de fusão dos precursores. O comportamento distinto da amostra Te-5,0Ag preparada nessas condições e descrito na seção 6.2.3 aponta para essas afirmações.

8 PERSPECTIVAS

Tendo em vista que os resultados obtidos até o presente momento apontam a dificuldade de controle dos processos de redução e precipitação em escala nanométrica das amostras sintetizadas, investigações adicionais são necessárias para definir a importância dos diversos parâmetros experimentais na obtenção de vidros contendo nanopartículas metálicas de prata e apresentando o fenômeno de ressonância de plasmons. Primeiramente, esse trabalho identificou um ponto crucial na preparação desses materiais: a homogeneidade do líquido em termos de distribuição de íons de prata para realizar o choque térmico. De fato, os resultados obtidos sugerem a formação de agregados de prata durante o tratamento térmico, formados devido à distribuição inhomogênea dos íons prata nos vidros preparados. Esse parâmetro pode ser otimizado pela maior homogeneização de pós precursores assim como maiores tempos de fusão. A natureza química da matriz formadora também é fundamental porque deve possuir capacidade de dissolução do sal de prata utilizado. Nesse sentido, o sal precursor de prata também deve possuir um papel determinante nesse processo.

Deste modo, as perspectivas desse trabalho se concentram no estudo desses parâmetros de síntese e sua influência na homogeneidade e qualidade óptica dos materiais obtidos. Essas novas amostras deverão ser caracterizadas detalhadamente por técnicas de caracterização térmicas (DSC), estruturais (Raman), ópticas (Absorção UV-Visível) e morfológicas (Microscopia Eletrônica).

REFERÊNCIAS

- AKERMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro** - CETEV, Nov. 2000.
- ALVES, O. L. *et al.* Vidros. **Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola**, v. 1, n. 2, p. 09-20, 2001.
- ARAUJO *et al.* Luminescence enhancement of Pb²⁺ ions in TeO₂-PbO-GeO₂ containing silver nanostructures. **Journal of Applied Physics**, v.99, p.01-04, 2006.
- BRAJATO, P. **Síntese e caracterização do sistema vítreo B₂O₃-BaO-SiO₂-Al₂O₃**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- CACHO, V. D. **Produção e caracterização de guias de onda de telútero e germanato para aplicações em optoeletrônica**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- CASSANJES, F. C.; **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. Tese (Doutorado em Química) - UNESP, Araraquara, 2003.
- DAI, Y. *et al.* Effect of cerium oxide on the precipitation of silver nanoparticles in femtosecond laser irradiated silicate glass. **Applied Physics B**, v.8, n.3, p.501-505. 2006
- EVSTROPIEV, K.S; IVANOV, A.O. Advances in Glass technology. **Matson and G.E Rindone, editors**, Part 2, Plenum, New York, p.70. 1963.
- GLEBOV, L.B; GLEBOVA, L. Swelling of photo-thermo-refractive glass resulted from development. **Glass Science and Technology – Glastechnische Berichte**, v.65, n. C2. 2002.
- GLEBOV, L.B. Linear and nonlinear photoionization of silicate glass. **Glass Science and Technology – Glastechnische Berichte**, v.75, n.C3. 2002.
- HUANG *et al.* Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene. **Nano Letters**, v 12, p. 1081-1086. 2012.
- KASSAB, L.R.P. *et al.* Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in Eu³⁺ doped GeO₂-Bi₂O₃ glasses. **Applied Physics Letters**, v.94, 101912. 2009
- KLEIN, I. S. **Estudo da incorporação de partículas metálicas em vidros fosfatos contendo tungstênio**. Dissertação (Mestrado em Química). UNESP, Araraquara. 2009.
- KOBAYASHI, R. A. **Caracterização de nanoestruturas de prata em vidros de telureto para aplicações em fotônica**. Dissertação (Mestrado em Microeletrônica). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2008.
- KOZHUKHAROV, V. *et al.* Glass formation range in binary tellurite systems containing transition metal oxides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.28, p.429-430.1978.
- LI, Y.H. *et al.* Multichannel transition emissions of Dy³⁺ in fiber-adaptive germanium tellurite glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 113, 123507. 2013.

LIN, H. *et al.* Er³⁺ doped Na₂O–Nb₂O₅–TeO₂ glasses for optical waveguide laser and amplifier. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n.7, p. 812-817. 2003.

LIMA, K.O. **Estudos estruturais e espectroscópicos de materiais vitrocerâmicos à base de SiO₂-Ta₂O₅ dopados com Er³⁺ luminescentes nas regiões do visível e infravermelho próximo.** Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012.

MAHMOUD, A. T. M. **Niobium and Tantalum: Geology, Mineralogy, Geochemistry and Industrial Applications.** Department of Geology, Alexandria University, Egypt. 2016.

MONTESSO, M. **Vidros óxidos de metais pesados contendo nanopartículas de metais de transição, para aplicação em fotônica.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

NARANJO, L.P. *et al.*, Enhancement of Pr³⁺ luminescence in PbO-GeO₂ glasses containing silver nanoparticles. **Applied Physics**, v.87, 241914. 2005.

PIETRO, G. M. **Síntese e caracterização de vidros germanatos contendo óxido de tântalo para dispositivos luminescentes.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2014.

PIETRO, G.M *et al.* Thermal, Structural, and Crystallization Properties of New Tantalum Alkali-Germanate Glasse. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, p. 2086-2093, 2015.

PRASAD, P. N. Nanophotonics. New Jersey: Wiley, 2004.

QUIANG *et al.* Infrared luminescence of Tm³⁺/Yb³⁺ codoped lanthanum aluminum germanate glasses. **Journal of Applied Physics**, v.107, 023102. 2010.

RONGRONG *et al.* Structural origin and laser performance of thulium-doped germanate glasses. **Journal of Physical Chemistry**, v.115, p. 14163-14167. 2011.

SALES, D. L. *et al.* Uma breve abordagem sobre as dispersões sólidas. **Semioses**, v. 12, n.3, p.72-92. Rio de Janeiro, 2018.

SAFONOV, V.V.; TSYGANKOV, V.N. Glass Formation in the Li₂O-Ta₂O₅-TeO₂ system. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v.52, n.12, p. 1991-1993. 2007.

SANTOS, J.F.L *et al.* Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. **Quím. Nova [online]**, vol.39, n.9, p.1098-1111. 2016

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais.** Pearson, 2008.

SHELBY, J.E. **Introduction to Glass Science and Technology.** 2° ed. New York: The Royal Society of Chemistry, 2005.

SILVA, D. S. **Produção e caracterização de guias de onda dopados com terras-raras contendo nanopartículas semicondutoras.** Tese (Doutorado em Microeletrônica) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

SILVA, M.C.C. **Estudo fundamental da interação de nanopartículas metálicas com íons terras raras em vidros e vitrocerâmicas para aplicações na região do infravermelho.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** Porto Alegre: Bookman, 2009.

STRASHHOFER, C.; POLMAN, A. Silver as sensitizer for erbium. **Applied Physics**, v.81, p. 1414-1416. 2002.

TSCHIPSCHIN, A.P. **Tratamento térmico de aços.** Disponível em: <http://www.pmt.usp.br/pmt2402/TRATAMENTO%20T%C3%89RMICO%20DE%20A%C3%87OS.pdf>. Acesso em: 03 de setembro de 2019.

WEI, T. *et al.* Comprehensive evaluation of the structural, absorption, energy transfer, luminescent properties and near-infrared applications of the neodymium doped germanate glass. **Journal of Alloys and Compounds**, v.618, p 95-101. 2015.

YOUSEF, E. S. Er³⁺ ions doped tellurite glasses with high thermal stability, elasticity, absorption intensity, emission cross section and their optical application. **Journal of Alloys and Compounds**, v.561, p. 234-240. 2013.

YU, Z. *et al.* Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glasses for optical fiber thermometry upon UV and NIR excitations. **Journal of Luminescence**, v.212, p.61-68. 2019

ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society (ASC), v.54, n.10, p 3841-3851. 1932.

ZANOTTO, E.D; GUPTA, P.K. Do cathedral glasses flow? – additional remarks. **American Journal of Physics**, American Association of Physics Teachers (AAPT), v.67, n.3, p. 260-262, 1999.

ZANOTTO, E.D.; MAURO, J.C. The glassy state of matter. Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 471, p. 490-495, 2017.

ZMOJDA, J. *et al.* Analysis of thermal and structural properties of germanate glasses co-doped with Yb³⁺/Tb³⁺ ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 131, p. 702-707, 2014.